



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada

***CATALIZADORES PARA BIORREFINERÍA: OBTENCIÓN DE FURFURAL Y
SU TRANSFORMACIÓN A PRODUCTOS DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA***

Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR

Irantzu Sádaba Zubiri

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, 2012



Irantzu Sádaba Zubiri

***CATALIZADORES PARA BIORREFINERÍA: OBTENCIÓN DE FURFURAL Y
SU TRANSFORMACIÓN A PRODUCTOS DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA***

Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR

Director:
Dr. D. Manuel López Granados
Investigador Científico
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Dpt. Química Física Aplicada

Madrid, 2012

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría aprovechar estas líneas para mostrar mi agradecimiento a algunas personas que con su trabajo han hecho posible esta tesis doctoral.

En primer lugar quiero agradecer a mi director de tesis, Dr. Manuel López Granados, sin el cual no existiría esta memoria y mucho menos estos agradecimientos. Su entusiasmo y dedicación han sido un apoyo esencial a lo largo de estos cuatro años.

Tampoco puedo olvidar al Dr. Rafael Mariscal López, que asimismo ha contribuido a desarrollar esta tesis doctoral.

Un agradecimiento especial al Dr. José Luis García Fierro, por la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo y su atención y ayuda en todo momento, en especial en la realización de muchos análisis XPS.

Igualmente, quiero expresar mi gratitud al Dr. Ryan Richards de Colorado School of Mines (Estados Unidos), a la Dra. Anabela Valente de la Universidad de Aveiro (Portugal) y al Dr. Anders Riisager de Technical University of Denmark (Dinamarca) por aceptarme en sus grupos de investigación en mis estancias breves y hacerme sentir como en casa. Creo que han sido unas experiencias muy enriquecedoras, tanto laboral como personalmente.

Agradezco al Dr. José Manuel López Poyato de la Universidad Autónoma de Madrid que haya aceptado ser tutor de este trabajo. También, a la Dra. Patricia Hernández Fernández de la Technical University of Denmark (Dinamarca), a la Dra. Inés Dácil González Jiménez de la Utrecht University (Países Bajos), por aceptar evaluar esta tesis para permitirme optar a la mención europea del grado de doctor. Mil gracias a las dos, ¡os debo una!

Debo agradecer al Consejo Superior de Investigaciones Científicas la financiación recibida por medio de una beca JAE-Predoctoral, así como las ayudas para realizar estancias en otros centros de investigación.

También, quiero agradecer a todo personal del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica por su labor prestada. Aquí me gustaría destacar la dirección del ICP, el personal administrativo, el personal de servicios, tanto de la unidad de apoyo a la investigación como de los diferentes talleres (vidrio, mecánico) y mantenimiento. Y por supuesto una referencia especial a los integrantes del grupo de Energía y Química Sostenibles.

Finalmente, aunque no menos importante, me gustaría mencionar a todas aquellas personas que me han ayudado y acompañado en el camino de estos cuatro años de tesis doctoral: pareja, familia, amigos, compañeros de trabajo. Son muchas las personas a las que no quisiera olvidar en este apartado, y poco el espacio. Durante estos años he tratado de transmitirles mi agradecimiento día a día con cada uno de mis actos, espero haberlo logrado con éxito.

*"Would you tell me, please, which way I ought to go from here?"
"That depends a good deal on where you want to get to," said the Cat.
"I don't much care where –" said Alice.
"Then it doesn't matter which way you go," said the Cat.
"— so long as I get somewhere," Alice added as an explanation.
"Oh, you're sure to do that," said the Cat, "if you only walk long enough."*

Lewis Carroll

"We are not dreamers; we are the awakening from a dream which is turning into a nightmare"

Slavoj Žižek

ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

Con objeto de facilitar la lectura y entendimiento de la presente memoria de la tesis doctoral, se ha considerado oportuno incluir en primer lugar una descripción breve del contenido y distribución de la misma.

En cuanto a la **distribución**, la memoria comienza con un listado de los acrónimos y la simbología empleados en el manuscrito, para un mejor manejo y facilitar la lectura. Asimismo se recoge la relación de los títulos de las tablas y los pies de las figuras para su rápida localización en la memoria. A continuación figura el **índice general** del manuscrito. La tesis doctoral comienza con un **resumen** que pretende dar una idea general del contenido de la misma, introduciendo al lector en el trabajo realizado de una manera sencilla y directa. A continuación se desarrollan los nueve capítulos que la componen, donde cada capítulo posee un índice propio con los apartados del mismo, finalizando con **una relación de la bibliografía utilizada en los mismos**. Se ha preferido incluir la bibliografía al final para no repetir citas bibliográficas y facilitar su localización. Por último, se incluye un listado de las publicaciones derivadas de la presente Tesis Doctoral junto con un breve Curriculum Vitae de la autora de este trabajo.

En lo que respecta al **contenido**, el **primer capítulo** consiste en una introducción, que si bien no pretende ser un *estado del arte* de la temática, sí que expone la importancia relativa de la misma, y trata de una manera general el planteamiento del problema que se quiere abordar en esta investigación. El **segundo capítulo** recoge los objetivos que se han marcado y la metodología a utilizar para lograrlos. El **tercer capítulo** describe las técnicas experimentales empleadas en los diferentes ensayos. El propósito último de este capítulo es que los experimentos realizados puedan ser reproducidos en otros laboratorios. En este capítulo no se describen los catalizadores estudiados ni su preparación, sino que se ha considerado más oportuno incluirla como un apartado en sus correspondientes capítulos de resultados.

Estos capítulos de resultados constituyen el núcleo de la tesis doctoral y en sus distintos apartados se ha incluido una introducción o antecedentes concretos para ayudar a la comprensión de los temas tratados en cada capítulo. Se agrupan en dos bloques de trabajo de acuerdo con la reacción de estudio en cada uno de ellos. El **primer bloque de resultados** agrupa dos capítulos en los que se estudian la reacción de deshidratación de xilosa para obtener furfural. En estos capítulos se presentan los resultados obtenidos con diferentes tipos de catalizadores ácidos. Sigue el **segundo bloque de resultados** que comprende tres capítulos que tratan de la reacción de condensación aldólica de furfural con acetona. En este caso se estudian catalizadores básicos y el efecto del método de preparación, que da lugar a tres capítulos de resultados. La tesis doctoral finaliza con un capítulo en el que se recogen las principales **conclusiones** derivadas del trabajo desarrollado, que pretende resumir las conclusiones parciales de cada capítulo.

Con motivo de la solicitud de la mención de doctorado europeo, determinadas partes de la tesis se han redactado en **inglés**. Estas partes son: resumen y conclusiones, y dos capítulos de resultados (el 4 y el 7).

ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA

Lista de acrónimos (en orden alfabético)

APD/H: 4-phase dehydration/hydrogenation reactor

APES: Ácido poliestirensulfónico

APTES: Aminopropil trietoxisilano

BAS: Brønsted Acid Site

BET: Brunauer-Emmett-Teller

BJH: Barret-Joyner-Halenda

CA: Condensación aldólica

CICECO: Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos

CRF: Capacidad de retención fuerte BET.

DRIFTS: Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy; Espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa

DTA: Differential Thermal Analysis; Análisis térmico diferencial

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

EGA-MS: Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry; Análisis de gases emitidos por espectrometría de masas

F₂A: Difurfuriliden acetona

FA: Furfuriliden acetona

FAO: Food and Agriculture Organization; Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación

FER: Fossil Energy Ratio; Relación de energía fósil

FWHM: Full Width at Half Maximum; Anchura de pico a mitad de altura

HID: Hidrogenación

HMF: Hidroximetilfurfural

HPLC: High Performance Liquid Chromatography; Cromatografía líquida de alta resolución

ICDD: International Centre for Diffraction Data; Centro Internacional para Datos de Difracción

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; Espectrometría de Masas com fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo

LAS: Lewis Acid Site

LCA: Life Cycle Assessment; Análisis de ciclo de vida

LCTE: Life Cycle Thermal Efficiency; Eficiencia térmica del ciclo de vida

MTHF: metil tetrahidro furano

NMR: Nuclear Magnetic Resonance; Resonancia Magnética Nuclear

PDF: Powder Diffraction File; Archivo de difracción en polvo

PTE: Process Thermal Efficiency; Eficiencia térmica del proceso

PVDF: Polyvinylidene Fluoride

RED: Renewable Energy Directive; Directiva de Energía Renovable

RID: Refractive Index Detector; Detector de índice de refracción

SCFD: Supercritical Fluid Drying

TEM: Transmission Electro Microscopy; Microscopia Electrónica de Transmisión

TEOS: Tetra etil ortosilicato

TGA: Thermogravimetric analysis; análisis termogravimétrico

THF: Tetrahidrofurano

TXRF: Total Reflection X-ray Fluorescence; Fluorescencia de rayos X de reflexión total

VPO: Vanadyl Phosphate Oxides

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy; Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

XRD: X-ray Diffraction; Difracción de rayos X

Lista de símbolos

BE: Binding Energy; Energía de ligadura

c : Velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m/s)

d : Distancia entre los planos de la red cristalina

eV: Electronvoltio ($1,602 \cdot 10^{-19}$ J)

$f(R_\infty)$: Espectro DRIFT corregido

h : Constante de Plank ($6,6262 \cdot 10^{-34}$)

k : Coeficiente de absorción molar de la muestra

$K\alpha$: Línea K de emisión resultante de transición de un electrón Del nivel K al L

kW: kilovatio

n : Cantidad adsorbida, número entero

P: Presión

P_0 : Presión de saturación

R_∞ : la relación entre el espectro DRIFT de la muestra y la del compuesto de referencia
(KBr o KCl)

s : Coeficiente de dispersión

S_{BET} : Specific surface calculated by BET method, área específica calculada a partir del
método BET

Wt.%: Porcentaje en peso

vol.%: Porcentaje en volumen

ΔT : Diferencia de temperatura.

λ : Longitud de onda

θ : Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

ν : Frecuencia

ω : Número de onda

ÍNDICES

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 1

Tabla 1.1. Resumen de los procesos industriales de obtención de furfural.	36
--	----

Capítulo 3

Tabla 3.1. Resumen de catalizadores empleados.	57
Tabla 3.2. Resumen de las técnicas de caracterización empleadas.	64

Chapter 4

Table 4.1. Synthetic conditions and physical properties of the prepared VPO solids.	87
Table 4.2. Crystallite size of the solids according to the Debye-Scherrer equation.	92
Table 4.3. Ammonia band assignation on vanadium based solids (cm^{-1}).	93
Table 4.4. Integrated area (IA) of the infrared band at 1425 cm^{-1} (assigned to BAS, Kubelka-Munk arbitrary units) as a function of outgassing temperature.	95
Table 4.5. Catalytic properties of the different calcined catalysts.	96

Capítulo 5

Tabla 5.1. Nomenclatura y composición teórica de nanocomposites preparados.	124
Tabla 5.2. Composición de los nanocomposites SiO_2 -APES.	126
Tabla 5.3. Composición de las aguas de lavado.	128
Tabla 5.4. Resumen de las características texturales más importantes de los nanocomposites SiO_2 -APES.	132
Tabla 5.5. Medidas de la intensidad relativa de las principales bandas Raman.	137

Capítulo 6

Tabla 6.1. Resumen de los catalizadores preparados por coprecipitación y su composición.....	150
Tabla 6.2. Resultados de los análisis por XPS de los catalizadores.....	163
Tabla 6.3. Resumen de las energías de ligadura encontradas experimentalmente para el Mg 2s en las diferentes fases presentes en el catalizador.	167
Tabla 6.4. Caracterización textural de los catalizadores usados.	187
Tabla 6.5. Resumen de las causas de desactivación del catalizador 0.5MgZr.	190

Chapter 7

Table 7.1. Nomenclature and atomic composition (nominal and measured by ICP-MS) of the catalytic precursors prepared by alcogel.....	200
Table 7.2. Calculated crystallites size (Scherrer equation) of the phases detected by XRD in the Mg-Zr precursors prepared by alcogel.	202
Table 7.3. Calculated crystallites size (Scherrer equation) of the phases detected by XRD in the calcined Mg-Zr solids prepared by alcogel.	206
Table 7.4. Summary of the most relevant XPS features of the fresh xMgZr catalysts.	212

Capítulo 8

Tabla 8.1. Nomenclatura, área superficial y tamaño de partícula cristalina de las fases detectadas en los sólidos MgZr preparados por las metodologías de coprecipitación y alcogel.	228
Tabla 8.2. Resumen de los datos más relevantes de XPS de los sólidos MgZr.	231

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1. Proceso de obtención de múltiples productos desde materias primas, adaptado de Kamm et al. [3].	18
Figura 1.2. Estructuras de las diferentes fracciones de la biomasa lignocelulósica (celulosa, lignina y hemicelulosa) [5].	20
Figura 1.3. Productos de una biorrefinería basada en lignocelulosa, adaptado de Kam et al. [3].	24

Capítulo 3

Figura 3.1. Representación esquemática del procedimiento de análisis de las medidas de actividad catalítica.	61
Figura 3.2. Reactor Autoclave Bolted Closure.	62
Figura 5.1. Esquema del sistema de ultrafiltración.	111
Figura 5.2. Estudio de la estabilidad térmica del catalizador APES. TGA y DTA experimentos en aire	112

Chapter 4

Figure 4.1 Powder X-ray diffraction patterns of the precursors. The data labels correspond to the following crystalline phases: 1 - $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 - $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 3 - $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 4 - $(\text{VO})(\text{VO}_2)_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 0.5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	89
Figure 4.2. Powder X-ray diffraction patterns of the calcined solids. The data labels correspond to the following crystalline phases: 1 - $\gamma\text{-VOPO}_4$, 2 - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, 3- $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 4 - $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$, 5 - $\text{V}(\text{PO}_3)_3$.	91
Figure 4.3. Powder XRD patterns of the vanadyl pyrophosphate materials prepared using different calcination temperatures and times and of VP2-550-2h after the catalytic reaction (VP2-550-2h used). 1 - orthorhombic $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, 2 - monoclinic $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, 3- $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 4- VPO_4 .	92
Figure 4.4. DRIFT spectra of the NH_3 adsorption over (top) VP2-550-2h and (bottom) VP2-750-2h for the indicated outgassing temperatures.	94
Figure 4.5. (a) Kinetic profiles of the xylose conversion and (b) dependence of furfural selectivity on conversion. Reaction conditions: 30 mg of xylose,	

substrate/catalyst mass ratio = 1.5, 443 K, 1 mL water-toluene mixture (3:7 volume ratio).....	97
Figure 4.6. Furfural yields in consecutive recycling runs using VP2-550-2h as catalyst, which was recovered after reaction of xylose at 443 K using the W-treatment (runs 2 and 3 washed) or the WC-treatment (run 2 calcined). Reaction conditions as in Figure 4.5.	99
Figure 4.7. TGA and DSC curves of fresh (solid line) and used (dashes) VP2-550-2h (catalytic reaction conditions: S/C ratio = 1.5, 4 h reaction, at 443 K, water-toluene solvents (3:7 volume ratio)).....	100
Figure 4.8. Furfural yield versus reaction time, using as catalysts the (soluble) salts, NaHPO ₄ (10 mM), VOSO ₄ (10 mM), Na ₄ P ₂ O ₇ (5 mM) or a mixture of VOSO ₄ (10 mM) and Na ₄ P ₂ O ₇ (5 mM); the data for VP2-550-2h are given for comparison. Reaction conditions as in Figure 4.5.	102

Capítulo 5

Figura 5.1. Esquema del sistema de ultrafiltración.	111
Figura 5.2. Estudio de la estabilidad térmica del catalizador APES. TGA y DTA experimentos en aire.	112
Figura 5.3. Cinética de la deshidratación de xilosa a furfural: (■) conversión de xilosa (mol %) y (●) rendimiento a furfural (mol %) para el catalizador APES; (□) conversión de xilosa (mol %) y (○) rendimiento a furfural (mol %) para el catalizador Amberlyst 70. Condiciones de reacción: 150 mg de D-xilosa, 1,5 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, relación en peso xilosa/catalizador = 3, 443 K, 1000 rpm.	113
Figura 5.4. Reutilización del catalizador APES en la deshidratación de xilosa a furfural. Condiciones de reacción: 150 mg de D-xilosa, 3 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, relación en peso xilosa/catalizador = 1,5, 443 K, 1000 rpm, tiempo de reacción 15 min.	114
Figura 5.5. Representación esquemática de la preparación de APES soportado sobre partículas de Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ . Tomado de la referencia [154].	117
Figura 5.6. Método de síntesis de organosílices mesoporosos modificadas con poliestireno sulfonado. Tomado de la referencia [80].	117
Figura 5.7. Preparación del catalizador SiO ₂ -APES con APTES.	120
Figura 5.8. Esquema de las interacciones posibles en el nanocomposite SiO ₂ -APES.	121
Figura 5.9. Esquema de preparación de los nanocomposites SiO ₂ -APES.	123
Figura 5.10. Análisis termogravimétricos de los nanocomposites SiO ₂ -APES.	129
Figura 5.11. Isotermas de adsorción de N ₂ de los nanocomposites SiO ₂ -APES.	130
Figura 5.12. Isotermas de adsorción de N ₂ del nanocomposite Si-APES-5-0.1 en sucesivos lavados.	133

Figura 5.13. Distribución de tamaño de poro del nanocomposite Si-APES-5-0.1 en sucesivos lavados.	134
Figura 5.14. Espectro Raman del nanocomposite Si-APES-5-0.1	135
Figura 5.15. Espectros Raman del nanocomposite Si-APES-5-0.1 en sucesivos lavados.	136
Figura 5.16. Actividad catalítica de los catalizadores de la serie Si-APES. (a) Conversión de xilosa y (b) efecto de la conversión en la selectividad. Condiciones de reacción: 150 mg de D-xilosa, 1,5 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, relación en peso xilosa/catalizador = 1,5, 443 K, 1000 rpm.	138
Figura 5.17. Reutilización de los catalizadores de la serie Si-APES. (a) Si-APES-12, (b) Si-APES-5, (c) Si-APES-5-0.001 y (d) Si-APES-5-0.1. Condiciones de reacción: 150 mg de D-xilosa, 1,5 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, relación en peso xilosa/catalizador = 1,5, 443 K, 1000 rpm, tiempo 60 min.	141

Capítulo 6

Figura 6.1. Procedimiento de preparación de los catalizadores Mg-Zr por coprecipitación.	151
Figura 6.2. Difractogramas de rayos X de la serie Mg-Zr precursores. (1) brucita $Mg(OH)_2$	152
Figura 6.3. Estudio térmico de los precursores. (a) Perfiles de TG y (b) ATD y (c) análisis por espectrometría de masas de los gases emitidos (EGA-MS). Representación del fragmento $m/z=18$ dividido por el fragmento $m/z=40$ frente a la temperatura.	154
Figura 6.4. Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados. (a) 1 Periclase (MgO con estructura cúbica), 2 Óxido magnesio-zirconio (estructura cúbica), 3 ZrO_2 tetragonal, 4 ZrO_2 monoclinico. (b) Ampliación de la zona 2θ 27-46°.	156
Figura 6.5. Imágenes TEM y análisis EDS (zona de análisis indicada con la fecha) de las muestras (a) 0.1MgZr, (b y c) 0.5MgZr y (d y e) 0.92MgZr.	159
Figura 6.6. Espectros de XPS de los sólidos xMgZr. Regiones: Mg 2s, Zr 3d y O 1s.	162
Figura 6.7. Difractogramas de rayos X de los sólidos 0.5MgZr y MF 0.5MgZr, sus correspondientes y lixiviados (LIX).	166
Figura 6.8. Espectros XPS de los sólidos 0.5MgZr y 0.5MgZr lixiviado en los niveles Mg 2s, Zr 3d y O 1s.	167
Figura 6.9. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K obtenidas con las muestras xMgZr tratadas en 20% vol O_2/Ar a 873 K durante 3h.	170

Figura 6.10. Caracterización textural de las muestras xMgZr tratadas en 20% vol O ₂ /Ar a 873 K durante 3h. La línea discontinua indica el área teórica a partir de la composición obtenida por ICP-MS.	171
Figura 6.11. Patrón de fragmentación y esquema de fragmentación propuesto del compuesto FA-OH.	174
Figura 6.12. Patrón de fragmentación y esquema de fragmentación propuesto del compuesto F ₂ A.	175
Figura 6.13. Conversión de furfural en la reacción acuosa de condensación aldólica con acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural 3•10 ⁻⁴ mol/mL).	176
Figura 6.14. Selectividad en función de la conversión de furfural en la condensación aldólica con acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural 3•10 ⁻⁴ mol/mL).	177
Figura 6.15. Furfural convertido (normalizado por átomo de Mg) en la condensación aldólica con acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural 3•10 ⁻⁴ mol/mL).	178
Figura 6.16. Efecto de la temperatura de reacción en la condensación aldólica de furfural con acetona (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural 3•10 ⁻⁴ mol/mL).	179
Figura 6.17. Efecto de la temperatura de reacción en la selectividad de la reacción de la condensación aldólica de furfural con acetona (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural 3•10 ⁻⁴ mol/mL).	180
Figura 6.18. Efecto de la temperatura en la selectividad. Símbolo cerrado 333 K, símbolo abierto 373 K (reactor de acero inoxidable) (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural 3•10 ⁻⁴ mol/mL).	181
Figura 6.19. Efecto de la cantidad de acetona en la condensación aldólica de furfural con acetona a 333 K (7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural 3•10 ⁻⁴ mol/mL, volumen total 50 mL).	182
Figura 6.20. Efecto de la cantidad de acetona en la selectividad de la reacción de la condensación aldólica de furfural con acetona a 333 K (7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural 3•10 ⁻⁴ mol/mL, volumen total 50 mL).	182
Figura 6.21. Efecto de la cantidad de agua en heptano en la reacción de condensación aldólica de furfural y acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural 3•10 ⁻⁴ mol/mL).	185
Figura 6.22. (a) Difractogramas de rayos X de los catalizadores usados. 1 Brucita (Mg(OH) ₂ con estructura hexagonal), 2 Óxido magnesio-zirconio (estructura cúbica), 3 ZrO ₂ tetragonal, 4 ZrO ₂ monoclinico. (b) Ampliación de la zona 2θ 25-40°.	186

Figura 6.23. Reutilización del catalizador en la reacción de condensación aldólica de furfural con acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).	189
---	-----

Chapter 7

Figure 7.1. Scheme of the process of aerogel formation via supercritical fluid drying.	198
Figure 7.2. Scheme of the alcogel preparation method.	199
Figure 7.3. XRD patterns of the $x\text{MgZr}$ precursors prepared via alcogel. Phases: (1) hexagonal $\text{Mg}_2(\text{OH})_{3,2}(\text{NO}_3)_{0,8} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,2}$, (2) hexagonal $\text{Mg}(\text{OH})_2$; (3) cubic $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ mixed oxide; (4) tetragonal ZrO_2	201
Figure 7.4. (a) Thermogravimetric and (b) differential thermogravimetric analysis of the Mg-Zr precursors in a flow of synthetic air (20 vol.% O_2/N_2).	203
Figure 7.5. (a) XRD patterns of the $x\text{MgZr}$ catalysts prepared via alcogel. Phases: (1) cubic $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ mixed oxide; (2) cubic MgO ; (3) tetragonal ZrO_2 ; (4) monoclinic ZrO_2 . (b and c) Ampliation of the zones 2 θ 40-45° and 26-34°, respectively.	204
Figure 7.6. Position of the (111) diffraction line in $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ phase.	207
Figure 7.7. N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K measured with the fresh $x\text{MgZr}$ catalysts.	208
Figure 7.8. BET surface areas and mean pore diameters obtained for fresh $x\text{MgZr}$ catalysts treated in 25 vol.% O_2/Ar flow at 823 K (5 K min^{-1}) for 1 h.	209
Figure 7.9. Transmission electron micrograph obtained for the 0.2MgZr sample.	210
Figure 7.10. X-ray photoelectron spectra of the $x\text{MgZr}$ solids. Regions: (a) Mg 2s; (b) Zr 3d.	211
Figure 7.11. Evolution of furfural conversion levels with reaction time observed for the MgZr catalysts. Reaction conditions: 333 K, F:Ac molar 0,12, 7 wt.% catalyst to furfural, furfural concentration $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, total volume 50 mL.	213
Figure 7.12. Furfural converted (normalized per mol of Mg) in aldol condensation with acetone. Reaction conditions: 333 K, F:Ac molar 0,12, 7 wt.% catalyst to furfural, furfural concentration $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, total volume 50 mL.	215
Figure 7.13. Selectivity as a function of furfural conversion in aldol condensation with acetone. Reaction conditions: 333 K, F:Ac molar 0,12, 7 wt.% catalyst to furfural, furfural concentration $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, total volume 50 mL.	216
Figure 7.14. Reutilization of 0.85MgZr for furfural aldol condensation with acetone. Reaction conditions: 333 K, F:Ac molar 0,12, 7 wt.% catalyst to furfural, furfural concentration $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, total volume 5 mL.	218

Capítulo 8

- Figura 8.1. (a) Rendimiento a los productos de reacción obtenidos en la condensación de furfural y acetona con los sólidos preparados por coprecipitación y (b) alcogel a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).226
- Figura 8.2. Efecto de la conversión en la selectividad para los catalizadores MgZr-CO-HT (símbolos abiertos) y MgZr-AL-HT (símbolos cerrados) en la condensación aldólica de furfural y acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).227
- Figura 8.3. Perfiles térmicos de los precursores MgZr preparados por (a) coprecipitación y (b) alcogel.228
- Figura 8.4. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos preparados por (a) coprecipitación o (b) alcogel. Identificación de fases: Mg(OH)₂ hexagonal (1); óxido mixto c-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} (2); c-MgO (3); Mg₂(OH)_{3,24}(NO₃)_{0,76}(H₂O)_{0,24} hexagonal (4).....229

CONTENIDO

SUMMARY/RESUMEN	5
1. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Antecedentes.....	15
1.2. Biorrefinería lignocelulósica: concepto, materia prima y principales procesos.....	17
1.3. Furfuraloquímica.....	25
1.4. Proceso de obtención de biocarburantes furánicos desde la biomasa	28
1.5. Selección de las reacciones estudiadas en la tesis doctoral	33
2. CAPÍTULO 2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA	49
3. CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	53
3.1. Preparación de catalizadores	57
3.2. Medidas de actividad catalítica	58
3.3. Técnicas de caracterización de los sólidos	63
BLOQUE DE RESULTADOS 1:	77
4. CHAPTER 4: XYLOSE DEHYDRATION TO FURFURAL USING VANADYL PHOSPHATES	79
4.1. Introduction.....	83
4.2. Experimental details.....	85
4.3. Characterization and catalytic activity of the precursors.....	88
4.4. Characterization and catalytic activity of the calcined catalysts	90
4.5. Catalyst recycling and assessment of the homo/heterogeneous nature of the catalytic reaction.....	98

4.6. Conclusions	102
5. CAPÍTULO 5: DESHIDRATACIÓN DE XILOSA PARA OBTENCIÓN DE FURFURAL CON CATALIZADORES BASADOS EN POLIELECTROLITOS ORGÁNICOS	105
5.1. Utilización del ácido poliestirensulfónico como catalizador (APES).....	109
5.2. Nanocomposites SiO ₂ - APES	115
5.3. Conclusiones	141
BLOQUE DE RESULTADOS 2:	143
6. CAPÍTULO 6: CONDENSACIÓN ALDÓLICA EMPLEANDO CATALIZADORES Mg-Zr-O OBTENIDOS POR COPRECIPITACIÓN.....	145
6.1. Preparación y caracterización de los catalizadores.....	149
6.2. Medidas de actividad catalítica	172
6.3. Efecto de las condiciones de reacción para el 0.5MgZr	179
6.4. Reutilización del catalizador	185
6.5. Conclusiones.....	191
7. CHAPTER 7: ALDOL CONDENSATION USING Mg-Zr-O CATALYST PREPARED USING THE ALCOGEL METHODOLOGY	193
7.1. Alternative preparation method: Alcogel	198
7.2. Catalyst characterization	199
7.2. Catalytic activity measurements	213
7.3. Catalyst recycling	216
7.4. Conclusions.....	219
8. CAPÍTULO 8: EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN Y DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN	221
8.1. Resultados de actividad catalítica	225

8.2. Caracterización de catalizadores	227
8.3. Conclusiones: relaciones estructura-actividad	233
9. CHAPTER 9: CONCLUSIONS	235
BIBLIOGRAFÍA	241
PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL	253
CURRÍCULUM VITAE.....	255

SUMMARY

Nowadays, the sustainability of chemical production processes is one of the most important objectives in the chemical industry. For the majority of its existence, abundant and cheap fossil feedstocks were available. However, their continuous exploitation together with an ever-increasing demand clearly indicates that the price of petroleum feedstock will keep on rising in the near future. This will certainly affect the chemical industry, which will shift gradually towards renewable feedstocks. A new concept is being developed, a biorefinery, in which, biomass is used as feedstock in order to accomplish the same goals as in traditional refineries: production of chemicals, fuels, energy, and even food.

Carbohydrates are one of the most abundant components in biomass. Sugars, in the form of mono- and disaccharides, are readily available from various biomass sources, including crop wastes and constitute a useful raw material for the production of versatile chemicals. In particular, lignocellulosic pentose monosaccharides present in hemicelluloses such as xylose are nowadays catalytically dehydrated into furfural, which is a very versatile compound. In the context of the lignocellulosic-based biorefineries, furfural is acquiring increasing importance as one of the most outstanding building blocks.¹ It is one of the compounds in the ‘top 10+4’ revised list of bio-based product opportunities from carbohydrates. It can be used in the production of **biofuels** (as we will see ahead) and bio-based **chemicals**.

However, the type of catalysts used in these processes has a crucial effect on the sustainability of the process. Nowadays inorganic acid solutions in water are used for the industrial process. However the use of heterogeneous catalysts is preferred over homogeneous ones to prevent expensive separation and purification processes downstream, corrosion problems in industrial equipments and to decrease the negative environmental impact.

This thesis deals with the search of sustainable catalysts for furfural valorization processes. Two different reactions related to the valorization of furfural have been

selected: (i) the dehydration of xylose to furfural and (ii) its aldol condensation with acetone to form larger molecules. These aldol products can be subsequently used as such in various applications or converted to fuels by using hydrogenation-dehydration processes. Both of them use water as a solvent, which can be a threat to the stability of the catalyst, so specific attention has been paid to the stability, leaching and reutilization issues. The catalysts were characterized by different techniques and tested in the reactions. The characterization allows a better understanding of the catalytic activity of the solid and can provide insights about the nature and intrinsic activity of the catalytic sites

In the first place, **results package 1** (RP 1) covers the research on the dehydration of xylose to furfural. Two different acid catalysts were explored. The reaction was first investigated using vanadium phosphates (VPO) as catalysts. Deeper investigation was conducted on orthorhombic vanadyl pyrophosphate $(VO)_2P_2O_7$, that could be recycled by simply separating the solid acid from the reaction mixture by centrifugation, and no drop in catalytic activity and furfural yields was observed in consecutive 4 h batch runs. However, detailed catalytic characterization studies revealed that the vanadyl pyrophosphate acts as a source of active water soluble species leached from the solid.

Following in this RP1, water-soluble polystyrene modified with sulfonic groups was tested in this reaction. This polymer can be obtained from polystyrene via sulfonation and it is thus a method of reclamation of plastic waste. Excellent results of activity and recyclability were found, although the process required a non conventional ultrafiltration step. In order to overcome this drawback a simple method consisting on a heterogeneization of the polyelectrolyte by its entrapment in a sol-gel silica network was developed. The presence of aminopropyl-funtionalized silica was found to be essential to provide stability by the formation of a strong interaction between the polymer and the support. In this case, the catalyst was successfully reutilized during three consecutive catalytic cycles.

In results **package 2** (RP 2), the aldol condensation reaction of furfural and acetone was studied. Solid basic catalysts based on mixed oxides Mg-Zr were tested in the reaction. Two different preparation methods were selected: coprecipitation and alcogel routes. The first one, the coprecipitation method is described in chapter 6. Chapter 7 is devoted to alcogel methodology. Following these methodologies, two series of catalysts varying the composition were studied and structure-activity relationships were established. Additionally the likely causes of deactivation were also investigated. Finally, the last chapter covers the study of the influence of the activation temperature on the catalytic activity and the chemical and textural properties of the solids prepared by these two routes. In this chapter it is shown that the calcination step is essential to activate the catalyst, irrespective of the preparation method used.

RESUMEN

Hoy en día, la sostenibilidad de los procesos químicos es una de los objetivos más importantes en la industria química. Durante la mayor parte de su existencia, materias primas fósiles abundantes y baratas estuvieron disponibles. Sin embargo, su explotación continuada, junto con una demanda cada vez mayor indica claramente que el precio de las reservas de petróleo seguirá aumentando en un futuro cercano. Este hecho sin duda afectará a la industria química, que tenderá a desplazarse gradualmente hacia materias primas de origen renovables. De este modo, se está desarrollando un concepto nuevo, el de biorrefinería, en la cual la biomasa es utilizada como materia prima para lograr los mismos objetivos que en las refinerías tradicionales: la producción de productos químicos, combustibles, energía, e incluso la comida.

Los carbohidratos son uno de los componentes más abundantes de la biomasa. Los azúcares, en forma de mono y disacáridos, se encuentran disponibles a partir de diversas fuentes de biomasa, incluyendo residuos de cultivos, y constituyen una materia prima útil para la producción de productos químicos. En particular, las pentosas presentes en la hemicelulosa lignocelulósica, como la xilosa, son actualmente deshidratadas por vía catalítica hasta furfural, que es un compuesto muy versátil. En el contexto de la biorrefinerías basadas en lignocelulosa, el furfural está adquiriendo una importancia creciente como uno de los productos químicos plataforma más destacados. Es uno de los compuestos que se recogen en la lista revisada de oportunidades para los productos derivados de los carbohidratos. Puede ser utilizado en la producción de biocombustibles (como veremos más adelante) o de otros productos químicos.

Sin embargo, el tipo de catalizador utilizado en estos procesos tiene un efecto crucial en la sostenibilidad del proceso. Hoy en día se utilizan disoluciones de ácidos inorgánicos en el agua para en muchos de los procesos industriales. Sin embargo, es preferible el uso de catalizadores heterogéneos a los homogéneos para evitar tener que emplear procesos de purificación y separación, que suponen un gasto añadido, así

como generan problemas de corrosión en equipos industriales, y para disminuir el impacto medioambiental negativo.

Así pues, esta tesis trata sobre la búsqueda de catalizadores para procesos de valorización de furfural de una manera sostenible. Se han seleccionado dos reacciones diferentes en relación con la valorización de furfural: (i) la deshidratación de la xilosa a furfural y (ii) la condensación aldólica con acetona para formar moléculas mayores. Estos productos aldólicos se puede usar posteriormente como tal en diversas aplicaciones o pueden ser convertidos en combustibles mediante procesos de deshidratación e hidrogenación. En ambos casos, las reacciones tienen lugar en medio acuoso, lo que puede ser una amenaza para la estabilidad del catalizador. Por ello, se ha prestado especial atención a la estabilidad, a la lixiviación y la reutilización de los catalizadores. Estos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas y se probaron en las reacciones anteriores. La caracterización permite una mejor comprensión de la actividad catalítica de los sólidos y así proporcionar información acerca de la naturaleza y la actividad intrínseca de los centros catalíticos

En primer lugar, **el bloque de resultados de 1** (BR 1) se refiere a la investigación sobre la deshidratación de xilosa de furfural. Se exploró la posibilidad de emplear dos catalizadores ácidos diferentes. Así pues, la reacción fue estudiada por primera vez empleando como catalizador fosfatos de vanadio (VPO). Una investigación más detallada se llevó a cabo empleando la fase ortorrómbica de pirofosfato de vanadilo $(VO)_2P_2O_7$. Se observó que pudo ser reciclada sin disminución de la actividad catalítica en la reacción simplemente separando el catalizador de la mezcla de reacción mediante centrifugación. Los rendimientos de furfural se mantuvieron durante cuatro ciclos catalíticos consecutivos. Sin embargo, estudios detallados de caracterización del catalizador revelaron que el pirofosfato de vanadilo actúa como una fuente de especies muy activas solubles en agua, producidas por lixiviación del sólido.

A continuación en el BR 1, se probó como catalizador en la deshidratación de xilosa un polímero soluble en agua, el ácido poliestirensulfónico. Este polímero se

puede obtener a través de la sulfonación del poliestireno por lo que constituye un método de recuperación de residuos plásticos. Se obtuvieron excelentes resultados de actividad y reutilización, aunque el proceso requiere una etapa de ultrafiltración, que no es una técnica convencional. Para superar este inconveniente, se planteó un método simple de heterogeneización del polielectrolito mediante su oclusión en una red de sílice por un proceso sol-gel. Se desarrolló un proceso y tras estudiar los catalizadores preparados se pudo comprobar que la presencia de sílice funcionalizada con grupos aminopropil en la red era esencial para proporcionar una fuerte interacción entre el polímero y el soporte y asegurar de este modo la estabilidad. En este caso, el catalizador se reutilizó con éxito durante tres ciclos catalíticos consecutivos.

En el bloque de resultados 2 (BR 2), se estudió la reacción de condensación aldólica de furfural con acetona. Para ello se probaron catalizadores sólidos básicos basados en óxidos mixtos de magnesio y zirconio. Se seleccionaron dos métodos diferentes de preparación: coprecipitación y alcogel. El primero, el método de coprecipitación, se describe en el capítulo 6. El capítulo 7 está dedicado a la metodología alcogel. En ambos casos se preparó una serie de catalizadores variando la composición y se pudieron establecer relaciones estructura-actividad. Además, se investigaron las causas probables de la desactivación. Finalmente, el último capítulo abarca el estudio de la influencia de la temperatura de activación sobre la actividad catalítica y las propiedades químicas y texturales de los sólidos preparados por estas dos vías. En este capítulo se demuestra que la etapa de calcinación es esencial para activar el catalizador, independientemente del método de preparación utilizado.

1. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Índice

1.1. Antecedentes.....	15
1.2. Biorrefinería lignocelulósica: concepto, materia prima y principales procesos	17
1.2.1. Concepto de biorrefinería	17
1.2.2. Lignocelulosa	20
1.2.3. Procesos y productos en la biorrefinería de lignocelulosa	21
1.3. Furfuraloquímica.....	25
1.4. Proceso de obtención de biocarburantes furánicos desde la biomasa.....	28
1.5. Selección de las reacciones estudiadas en la tesis doctoral	33
1.5.1. Deshidratación de xilosa a furfural	34
1.5.1.1. Proceso catalítico y mecanismo de reacción	34
1.5.1.2. Catalizadores sólidos utilizados.....	39
1.5.2. Reacción de condensación aldólica de furfural con acetona	41
1.5.2.1. Proceso catalítico y mecanismo de reacción	41
1.5.2.2. Catalizadores sólidos utilizados.....	45

1.1. Antecedentes

Antes de comenzar con la introducción de la tesis, es importante enmarcarla globalmente dentro del marco socio-económico actual y describir su objetivo general, que es la sustitución de combustibles fósiles por otros de procedentes de la biomasa. Hay dos aspectos clave que justifican esta meta, por un lado los problemas medioambientales asociados al empleo de combustibles fósiles, y por otro lado el agotamiento de las reservas de los mismos. A continuación se tratará de hacer un breve repaso lo más objetivo y breve posible a estos temas.

Dentro del primer aspecto, que es la **problemática medioambiental** debida a la contaminación por empleo de combustibles fósiles, se pueden citar como ejemplos el calentamiento global y la contaminación por SO₂, CO, NO_x y partículas, entre otros. De todos estos aspectos, destacan las emisiones de gases causantes del efecto invernadero. Como consecuencia de esta preocupación a nivel internacional, se adoptaron una serie de acuerdos y medidas para reducir su impacto mediante el uso de biocarburantes. Entre estos hay que destacar: (i) el protocolo de Kyoto, cuyo objetivo es ejecutar una serie de medidas de reducción de emisiones; (ii) el Libro Blanco de las Energías Renovables, cuyo objetivo era alcanzar en 2010 una penetración mínima del 12% de las fuentes de energía renovables en la Unión Europea; (iii) la Directiva Europea 2003/30/CE, que marcó los objetivos concretos de consumo de biocarburantes hasta llegar a un 5,75% en 2010; (iv) y más recientemente el "paquete 20/20/20", que compromete a los países de la UE con la directiva 2009/28/EC (llamada RED, Renewable Energy Directive) a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero en un 20% y a incrementar el uso de fuentes de energía renovables de modo que supongan el 20% del uso total de energía. Asimismo, esta Directiva compromete a los países de la UE, también para el 2020, a reducir en un 20% el consumo de energía mediante la mejora de su eficiencia energética y al uso del 10% de biocarburantes. En el caso español, la Orden ITC/2877/2008 estableció cómo alcanzar estas nuevas metas de empleo de biocombustibles, previendo incluso llegar al 7% en el año 2011. Para

facilitar el cambio a los biocarburantes también se han elaborado medidas fiscales, como la 2003/96/CE, en la que se permite a los estados miembros reducir o eximir los impuestos especiales para los biocarburantes. Además, el RD 1088/2010 establece las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, en relación a la utilización de biocarburantes, según la transposición de la Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.

Todas estas actuaciones legislativas han impulsado el uso de los biocombustibles. Por otro lado la FAO (Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación) considera que integrar la producción de cultivos alimentarios y de los destinados a la elaboración de biocombustibles es una de las mejores fórmulas para impulsar la seguridad alimentaria y energética de los países, reduciendo al mismo tiempo la pobreza. Ésta fue la conclusión alcanzada en su estudio "Hacer que los sistemas integrados de alimentos y energía trabajen a favor de la gente y el clima", presentado el día 17 de febrero de 2011 en su sede de Roma.

Sin embargo, a pesar de estos incentivos y políticas medioambientales, los biocombustibles siguen sin ser económicamente competitivos frente a los combustibles tradicionales obtenidos a partir de fuentes fósiles. No obstante, en un futuro a medio-largo plazo parece evidente que debido a la **disminución de las reservas de petróleo**, los precios del crudo subirán hasta límites que hagan cada vez más favorables estas nuevas tecnologías. Aquí entra en juego el segundo punto que afecta a este trabajo, porque esta disminución de petróleo y el consiguiente encarecimiento de precios no sólo afectará a los combustibles, si no a todos aquellos productos químicos derivados del mismo. De aquí la importancia de buscar materias primas alternativas al petróleo que permitan obtener tanto combustibles como productos químicos [1].

Este último aspecto de obtención de productos químicos a partir de fuentes renovables diferentes del petróleo es crucial, ya que si bien los combustibles fósiles podrían ser reemplazados a largo plazo por otros sistemas derivados de la energía renovables, que sean más sostenibles, las materias primas de multitud de procesos químicos que actualmente se obtienen desde el petróleo y por lo tanto basados en el

carbono, han de ser obtenidas de materias primas que necesariamente han de contener también carbono.

1.2. Biorrefinería lignocelulósica: concepto, materia prima y principales procesos

Para tratar de solventar estos problemas anteriores, se ha planteado un nuevo concepto, el de la biorrefinería, que se explica a continuación. La materia prima que se emplea en este caso no es petróleo fósil sino biomasa, y mediante su transformación permite obtener biocombustibles y productos químicos.

1.2.1. Concepto de biorrefinería

El concepto de **biorrefinería** se define como una instalación industrial en la que la biomasa se procesa y transforma para producir productos de alto valor añadido (químicos y/o materiales) y vectores energéticos (carburantes, gases energéticos o calor) [2]. El concepto de biorrefinería es análogo al de refinería de petróleo actual, en la cual se producen diversos combustibles y productos químicos pero desde el petróleo. La sección de bioenergía de la Agencia Internacional de la Energía (IEA) ha definido en su tarea 42 el desarrollo de las biorrefinerías. La tarea consiste en el desarrollo de procesos sostenibles para la conversión de biomasa a productos y energía. Pero esta definición va más allá, e incluye entre los objetivos la producción simultánea de alimentos, tanto para alimentación humana como animal, productos químicos, materiales, combustibles, electricidad y/o calor, todo esto de un modo social y medioambientalmente aceptable al mismo tiempo que rentable desde un punto de vista económico.

Los principales componentes de la biomasa de interés en biorrefinerías difieren respecto a los del petróleo crudo. En el caso de la biomasa predominan los compuestos

oxigenados: carbohidratos (celulosa, hemicelulosa) y lignina, como se comentará más en detalle a continuación. También aparecen cantidades menores de otros productos como proteínas, lípidos, terpenos, vitaminas, pigmentos, aromas y minerales/sales que sin embargo pueden tener un elevado valor añadido.

Una imagen muy genérica de una biorrefinería aparece reflejada en la Figura 1.1.

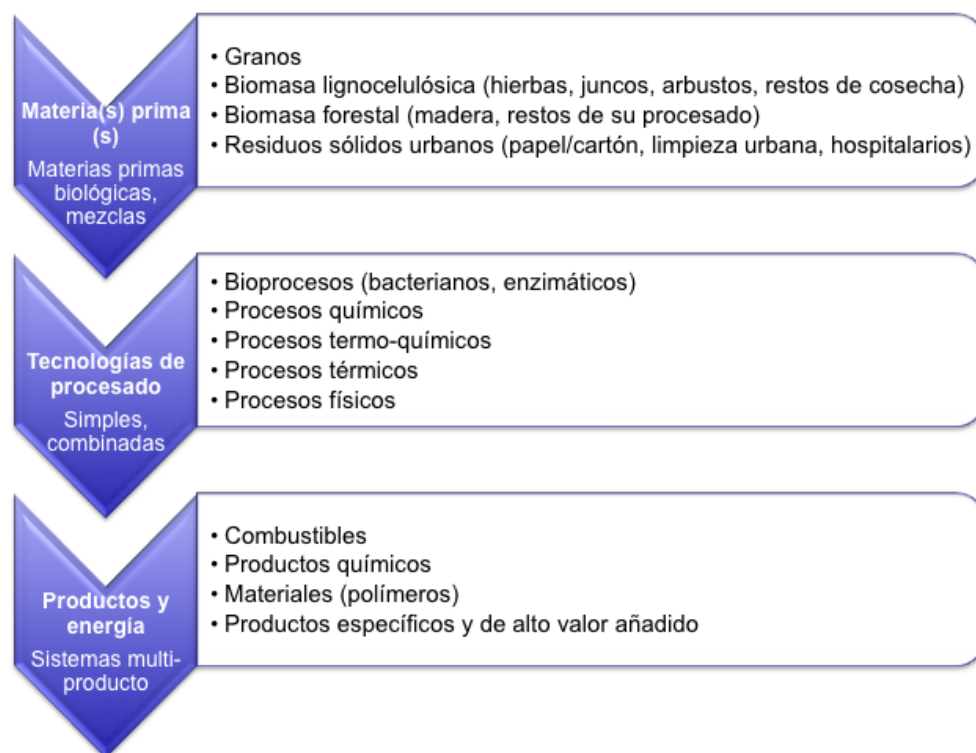


Figura 1.1. Proceso de obtención de múltiples productos desde materias primas, adaptado de Kamm et al. [3].

En el proceso de implantación de las biorrefinerías pueden diferenciarse diferentes etapas. Las biorrefinerías de generación I se caracterizan por su escasa flexibilidad en lo que respecta al tipo de materias primas que pueden alimentarse y de los productos que se pueden obtener. Las unidades de Generación II son más flexibles en los productos finales. Finalmente, las de Generación III permitirían procesar

multitud de materias primas para obtener un amplio abanico de productos finales, al igual que las refinerías de petróleo actuales. Actualmente, el concepto de biorrefinería está aún en su infancia. Solamente existen biorrefinerías muy primarias que procesan un determinado tipo de biomasa (aceite, caña de azúcar, maíz, etc.) a un determinado tipo de producto (biodiésel, bioetanol, etc.). Una biorrefinería madura sería una instalación muy flexible en cuanto a tipo de materia prima y a productos obtenidos en función de la oferta y la demanda (tal y como sucede en una refinería convencional petroquímica) [3].

En función de los productos y las tecnologías que se traten en las biorrefinerías se podrían distinguir 5 tipos de plataformas diferentes. Así, nos encontramos (i) la termoquímica, (ii) la de biogás, (iii) la oleoquímica, (iv) la de azúcares y (v) la de técnicas genéticas.

Sin embargo, una clasificación rigurosa de los tipos de biorrefinería no es sencilla, y más teniendo en cuenta la creciente complejidad de las mismas. Recientemente se ha publicado una clasificación sistemática teniendo en cuenta la plataforma, productos, materias primas y procesos [4].

El uso de materias primas biomásicas en sustitución del petróleo está generando un importante debate internacional debido a los costes de producción, viabilidad del proceso y la competencia con los alimentos. Hoy en día existe un amplio consenso en considerar que de todas las biorrefinerías industriales, la que tiene mayores perspectivas de éxito es la basada en **lignocelulosa**. Esta materia prima presenta la ventaja de su abundancia, su bajo coste y no introduce excesivas tensiones en la industria agroalimentaria como otros tipos de biomasa (granos de cereal: como maíz, trigo, avena o cebada; oleaginosas; caña de azúcar, etc.) [5]. Como se recoge en la Figura 1.1, las materias primas aprovechables son muy variadas, incluyendo, obviamente, la biomasa cultivada con tal propósito, pero también restos de cosechas, restos de talas forestales e incluso residuos sólidos urbanos. Además, según la Directiva 2009/28/EC, los biocombustibles obtenidos a partir de materias primas

lignocelulósicas contarán el doble para los objetivos del 10% comentados anteriormente.

1.2.2. Lignocelulosa

La lignocelulosa es el componente mayoritario de los vegetales y su función es la de proporcionar la estructura rígida. Se encuentra presente tanto en las raíces como en los tallos o troncos y hojas. Está constituida por celulosa (polisacárido de glucosa cristalino), hemicelulosa (polisacárido complejo amorfo compuesto mayoritariamente de xilosa) y lignina (polímero formado a partir de alcoholes fenilpropílicos) [5] (Figura 1.2).

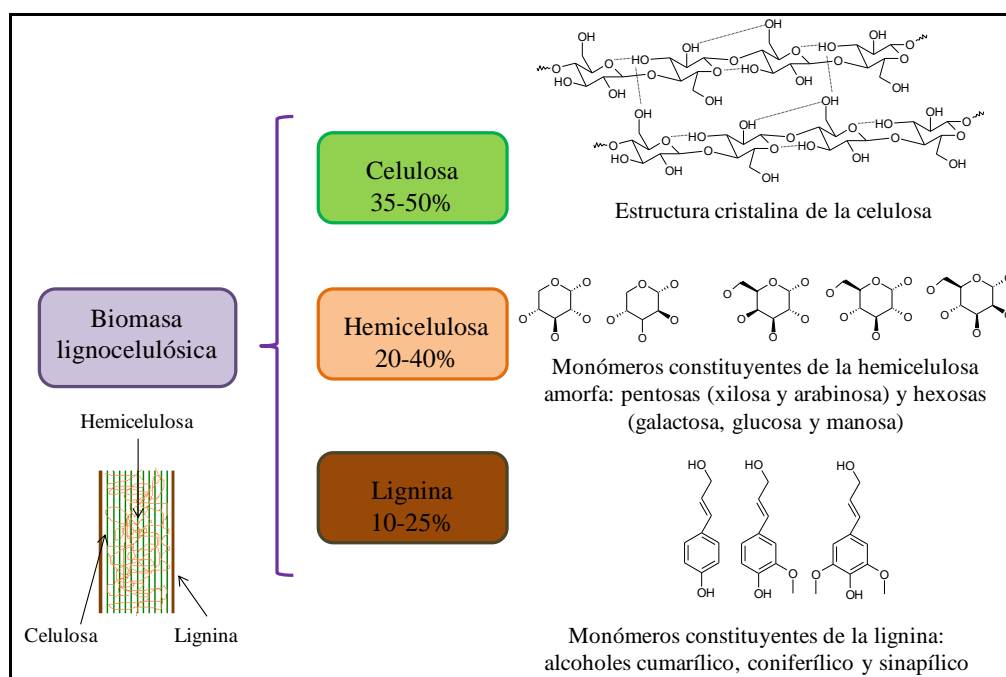


Figura 1.2. Estructuras de las diferentes fracciones de la biomasa lignocelulósica (celulosa, lignina y hemicelulosa) [5].

A su vez, la **celulosa** (38-50%) consiste en un polisacárido con enlaces β(1,4) de monómeros de D-glucopiranososa. La celulosa es un material cristalino con una

conformación plana extendida de doble hélice. Los puentes de hidrógeno ayudan a mantener y reforzar la conformación en cadena. El grado de polimerización de la celulosa depende del tipo de celulosa pero en general es aproximadamente de 10.000 a 15.000 monómeros de glucopiranosas en la madera y el algodón respectivamente.

La **hemicelulosa**, que representa aproximadamente el 20-40% en peso de la lignocelulosa, es un polisacárido de diferentes pentosas (xilosa y arabinosa) y hexosas (galactosa, glucosa y manosa) que se encuentran altamente sustituidas con ácido acético. El componente más abundante de la hemicelulosa es el xilano (un polímero de xilasas unidas por enlace $\beta(1,4)$). La hemicelulosa es amorfa por su naturaleza ramificada por lo que, comparada con la celulosa, resulta relativamente fácil su sacarificación.

Por otro lado, entre el 10 al 25% en peso de la lignocelulosa está constituido por **lignina**, que es un polímero formado a base de monómeros fenilpropiónicos (alcoholes cumarílico, coniferílico y sinapílico), muy ramificado y sustituido que se encuentra en las paredes celulares vegetales. La lignina se asocia normalmente con la celulosa y la hemicelulosa para formar la lignocelulosa. Dependiendo del tipo de monómeros estructurales se obtienen diferentes tipos de lignina. La lignina se encuentra recubriendo todo el conjunto anterior, y es muy inerte químicamente, por lo que otorga al material una alta resistencia a los ataques químicos y/o biológicos.

Es por esto que para el procesado de la lignocelulosa son necesarios pretratamientos físico-químicos que permitan romper la barrera que supone el recubrimiento de lignina alrededor de la celulosa y la hemicelulosa y facilitar el acceso a estos compuestos, como se explicará en el siguiente apartado.

1.2.3. Procesos y productos en la biorrefinería de lignocelulosa

La primera etapa necesaria en muchos de los diferentes procesos de transformación de lignocelulosa consiste en un **pretratamiento** físico-químico con

objeto de separar la celulosa y hemicelulosa del sello protector de lignina e incrementar la superficie del material [6]. Entre estos procesos destacan:

- Tratamiento con vapor: es la técnica más ampliamente usada para el pretratamiento de la lignocelulosa, ya que parece ser el método más efectivo para el procesamiento de residuos de agroforestales. Se suele llevar a cabo en un reactor discontinuo, introduciendo la biomasa pulverizada y calentándolo a alta temperatura y presión. A continuación la presión puede bajar de forma violenta para descargar el contenido del reactor en un tanque receptor de forma que se produce una explosión de vapor que rompe la lignina (steam explosion) o de forma paulatina sin explosión. Estos pretratamientos dan lugar a un material marrón oscuro que contiene hemicelulosa parcialmente hidrolizada que se recupera fácilmente por un tratamiento de lavado. Diversos procesos industriales emplean este pretratamiento, en algunos casos con alguna variante (Masonite, Iotech, Siropulper, Stake II, Oxidación húmeda, RASH). Cuando se emplea la explosión de vapor en presencia de H_2SO_4 o SO_2 se recupera completamente la hemicelulosa. En caso contrario, se denomina autohidrólisis y es el ácido acético liberado en la descomposición de la materia de partida el que cataliza el proceso.
- Explosión de fibras por amoníaco (Ammonia Fiber Explosion, AFEX): al igual que en el caso anterior ocurre una explosión, pero en atmósfera de amoníaco, que debe ser reciclado.
- Explosión de CO_2 : este caso es similar a los dos anteriores, pero en este caso se emplea CO_2 que forma ácido carbónico mejorando de este modo la velocidad de hidrólisis.
- Proceso Organosolv: en este proceso se emplean disolventes orgánicos (o mezcla de estos con agua) para romper los enlaces estructurales entre la lignina y la hemicelulosa. Normalmente se emplean metanol, etanol, acetona, etilenglicol, etc. Puede añadirse ácido para mejorar el rendimiento, y es de

vital importancia la recuperación del disolvente, para hacer este proceso competitivo.

Existen dos estrategias principales para el **procesado de la biomasa lignocelulósica** [7, 8]. La primera aproximación incluye **rutas termoquímicas** que permiten procesar la lignocelulosa a altas temperaturas y/o presiones, sin necesidad de los tratamientos previos que acaban de ser revisados. Estos tratamientos permiten la ruptura de la biomasa y son:

- **Gasificación.** Se trata de tratamiento a altas temperaturas (>973 K) en ausencia de oxígeno con adición de vapor.
- **Pirólisis.** Consiste en un tratamiento a temperaturas moderadas (573-873 K) en ausencia de oxígeno que permite la descomposición anaerobia de la biomasa.
- **Licuefacción.** Es un proceso alternativo a la pirolisis en el que la biomasa se mezcla con agua y catalizadores básicos (como carbonato sódico) y se lleva a cabo a temperaturas algo menores que la pirolisis (525-725 K), pero empleando presiones más elevadas (5-20 atm) y mayores tiempos de residencia.

El primero de los tratamientos, la gasificación, da lugar a gas de síntesis (mezcla de CO y H_2) que se emplea a continuación en síntesis de Fischer-Tropsch y permite producir una amplia variedad de hidrocarburos. La pirolisis y la licuefacción dan lugar a lo que se denomina biocrudos (bio-oils) que son una mezcla líquida con más de 350 compuestos, como ácidos, aldehídos, alcoholes, azúcares, ésteres, cetonas y aromáticos. Estos biocrudos pueden se han probado con éxito en motores, turbinas y quemadores con pequeñas modificaciones. Aunque generalmente requieren procesos de mejora, como hidrodesoxigenación o reformado.

La segunda estrategia de procesado de la biomasa lignocelulósica es el **fraccionamiento e hidrólisis**. En esta opción, los azúcares y la lignina se separan y se procesan selectivamente por los siguientes medios:

- Conversión química: utilización de diferentes catalizadores en medio acuoso para despolimerizar los polisacáridos en los azúcares que los componen y transformarlos en productos de utilidad.
- Fermentación: Procesado bioquímico utilizando microorganismos y/o reacciones enzimáticas para convertir un sustrato fermentable en productos recuperables.

Esta opción de hidrólisis es más compleja que la ruta termoquímica y su coste también es superior. Sin embargo, esta estrategia ofrece la posibilidad de realizar un procesado selectivo y de obtener productos químicos de gran interés.

En la Figura 1.3 se observa una visión general de los **productos potenciales** que pueden ser obtenidos en una instalación a partir de lignocelulosa mediante, así como sus principales aplicaciones.

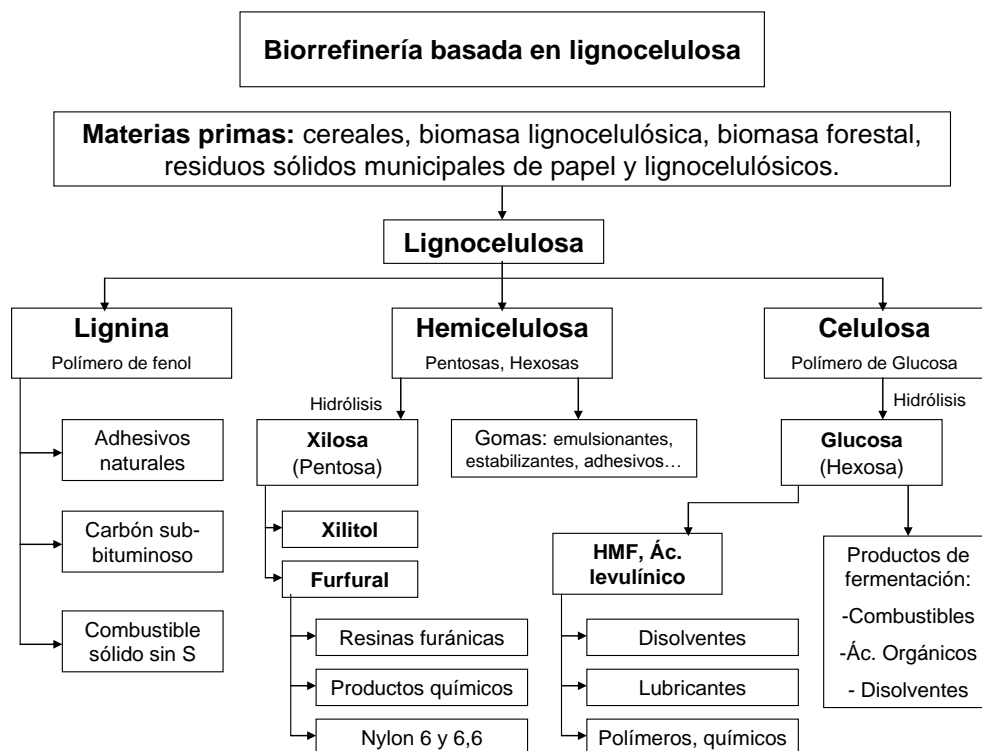


Figura 1.3. Productos de una biorrefinería basada en lignocelulosa, adaptado de Kam et al. [3].

En particular el furfural y el hidroximetilfurfural (HMF), que se obtienen por deshidratación de azúcares son productos muy interesantes [9]. Son los llamados productos químicos de partida (platform chemicals) que están adquiriendo una creciente relevancia en la actualidad en el contexto de las biorrefinerías lignocelulósicas. Son dos compuestos que figuran en la lista revisada del “top 10+4” de productos prometedores obtenidos a partir de carbohidratos [10]

1.3. Furfuraloquímica

El furfural (2-furfuraldehído) es un compuesto orgánico obtenido a partir de subproductos agrícolas. El nombre proviene de la palabra latina *furfur*, que significa salvado. Tras su destilación es un líquido incoloro, con un fuerte olor a almendras, que se oscurece en contacto con la atmósfera por autooxidación [11].

Fue aislado por primera vez en 1832 por el químico alemán Johann Wolfgang Döbereiner, que produjo una pequeña cantidad de furfural como subproducto de la síntesis del ácido fórmico [12]. Algunos años más tarde, en 1840, el químico escocés John Stenhouse lo obtuvo por destilación de biomasa agraria en presencia de ácido sulfúrico y determinó la fórmula empírica.

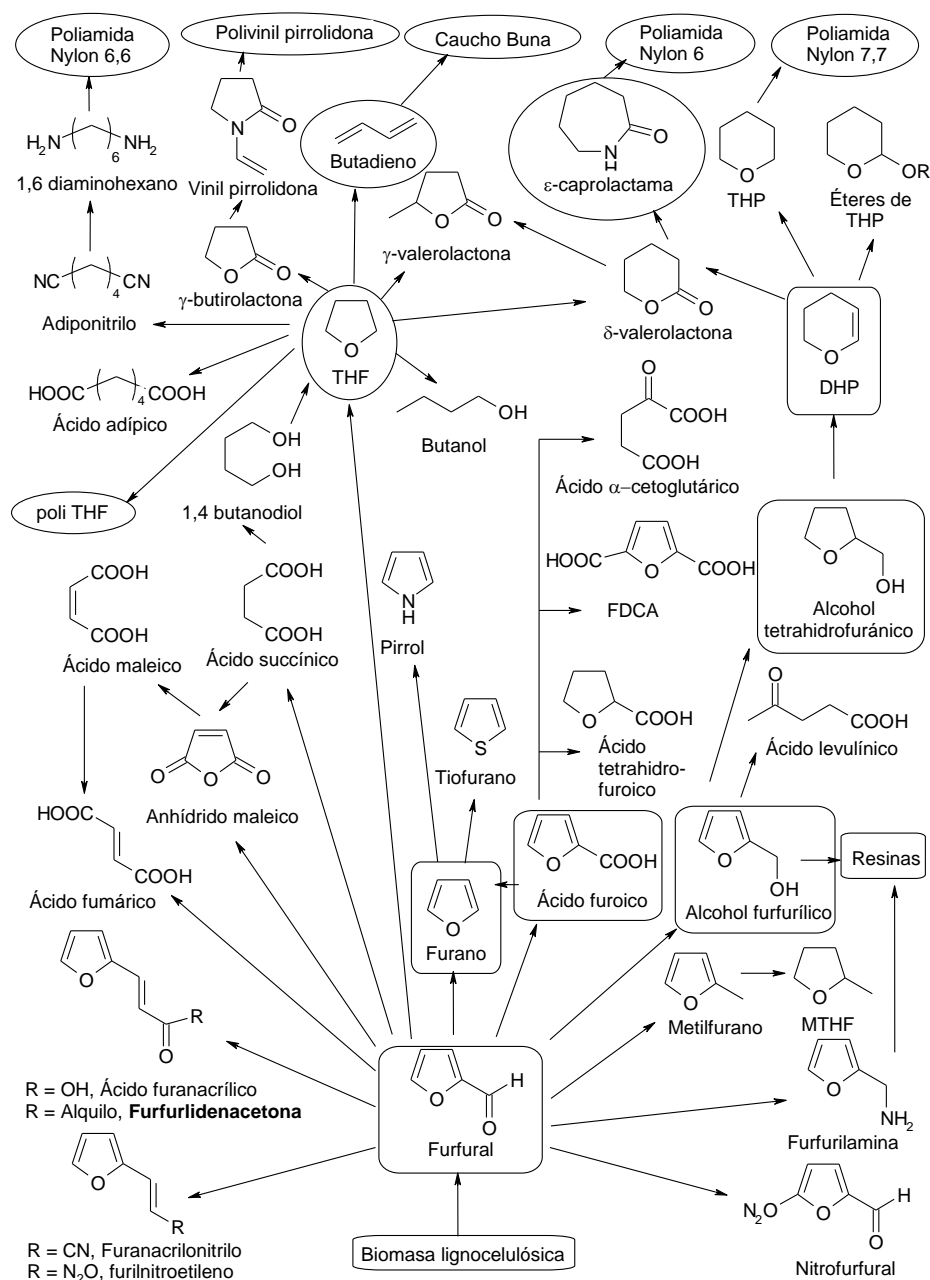
La producción anual de furfural es superior a las 300.000 toneladas, y actualmente el furfural es el único producto químico con elevada producción obtenido a partir de la lignocelulosa. El principal productor, con un 80% de la producción mundial es China, que a su vez consume el 72%, según datos de 2010. El furfural parece ser uno de los pocos productos derivados de carbohidratos que puede competir con los productos químicos procedentes de hidrocarburos sin recurrir a ayudas.

Es un producto químico intermedio empleado en la síntesis de muchos otros compuestos, generalmente a través de la formación de alcohol furfurílico. El furfural se usa mayoritariamente en la producción de resina para moldes de fundición, ya que estas poseen muy buenas propiedades de resistencia a la corrosión, térmicas y fortaleza

física, entre otras. El segundo uso principal es como disolvente selectivo en la producción de lubricantes a partir del petróleo. Existen muchos otros usos, como fungicida, nematocida, adhesivo, condimento y precursor de muchos productos químicos [11] y polímeros [13]. Además, en un futuro cercano se prevé que tenga un papel clave en producto químico de base en la plataforma de azúcares.

El furfural es un precursor muy **versátil** con el que se obtienen variedad de productos químicos mediante reacciones químicas simples [3, 14]. En el Esquema 1.1 se recogen los más destacados. Muchos de los productos que figuran en el esquema son **comerciales** actualmente, y se obtienen desde furfural, tras deshidratación de biomasa rica en hemicelulosa y aparecen remarcados en un recuadro. Los principales son el furano, ácido furoico, y los alcoholes furfurílico y tetrahidrofurfurílico. Sin embargo, las aplicaciones del furfural van más allá, y como puede observarse, existen descritos procesos que permiten obtener otros compuestos industriales que a día de hoy se sintetizan a partir de fuentes petroquímicas. Estos productos figuran resaltados en una elipse. Entre ellos cabe destacar el tetrahidrofurano (THF), que actualmente se obtiene principalmente a partir de la deshidratación del 1,4-butanodiol; el butadieno, que es un subproducto del craqueo de alcanos; la ϵ -caprolactama, que se obtiene desde la ciclohexanona. Todos estos compuestos dan lugar a un gran número de polímeros industriales, como poliamida, diferentes tipos de Nylon o caucho [3].

En el Esquema 1.1, también se recogen varios procesos que han sido propuestos recientemente como vía de obtención de **combustibles líquidos** por transformación catalítica de la biomasa, en concreto a través del furfural. El primero de ellos es la obtención de metil tetrahidrofurano (MTHF), que se emplea como base del combustible denominado serie P. También, aparece otro proceso que conduce a la formación de furfuriliden acetona, que se utiliza industrialmente como monómero para la fabricación de resinas, así como de aromatizante alimentario. Como se verá en el siguiente apartado, este compuesto puede asimismo ser un intermedio en la obtención tanto de aditivos de gasolinas, como de alcanos.



Esquema 1.1. Productos químicos derivados de los pentosanos de los residuos agrícolas.

1.4. Proceso de obtención de biocarburantes furánicos desde la biomasa

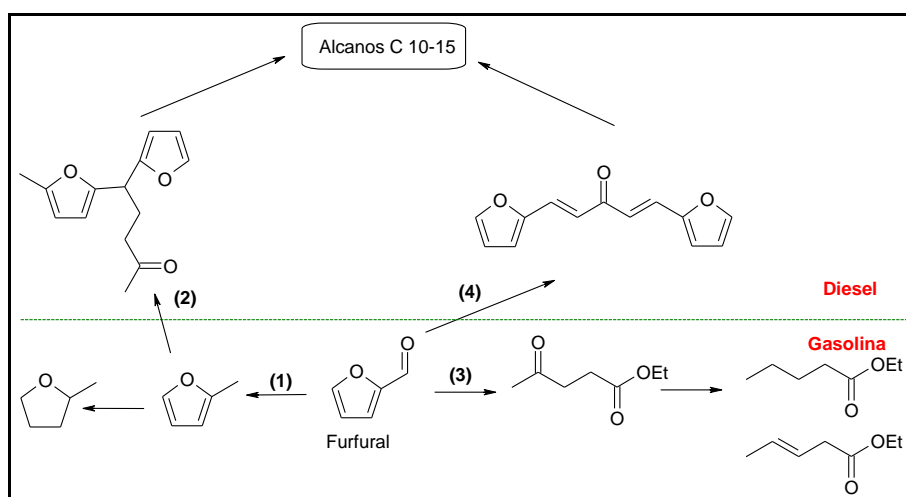
Actualmente dos biocarburantes dominan el mercado de los combustibles derivados de la biomasa: el biodiésel, que se obtiene por transesterificación de aceites vegetales, y el bioetanol, producido mediante fermentación de la glucosa. Sin embargo, existen otras alternativas, como la gasificación de la biomasa a gas de síntesis, y posterior síntesis de Fischer-Tropsch, y la pirolisis y/o la licuefacción. Ambos procesos conducen a la obtención de bio-crudos y se encuentran ya bastante avanzados, existiendo incluso plantas piloto en las que se está verificando su viabilidad [15-17].

En función de la materia prima empleada para la síntesis de los biocarburantes, se pueden distinguir diferentes **generaciones de biocombustibles**. La primera generación incluye principalmente el biodiésel y el bioetanol tradicional. Las materias primas de partida son aceites vegetales y azúcares sencillos o almidón respectivamente, es decir, cultivos que compiten de manera muy directa con la alimentación humana y animal. Sin embargo se necesita desarrollar nuevos procesos de obtención de carburantes de segunda generación (2G) que se elaboran a partir de materias primas que no se destinen a la alimentación, como la lignocelulosa [18, 19].

De entre las diferentes opciones que existen de producción de biocombustibles de segunda generación, hay propuestas varias vías de obtención desde furfural, que podrían ser una alternativa viable al bioetanol o al biodiesel. Estos procesos consisten en una conversión química de la biomasa (frente a la naturaleza fermentativa del proceso de producción de bioetanol) que da lugar a una mezcla de hidrocarburos en el rango de las gasolinas o diesel.

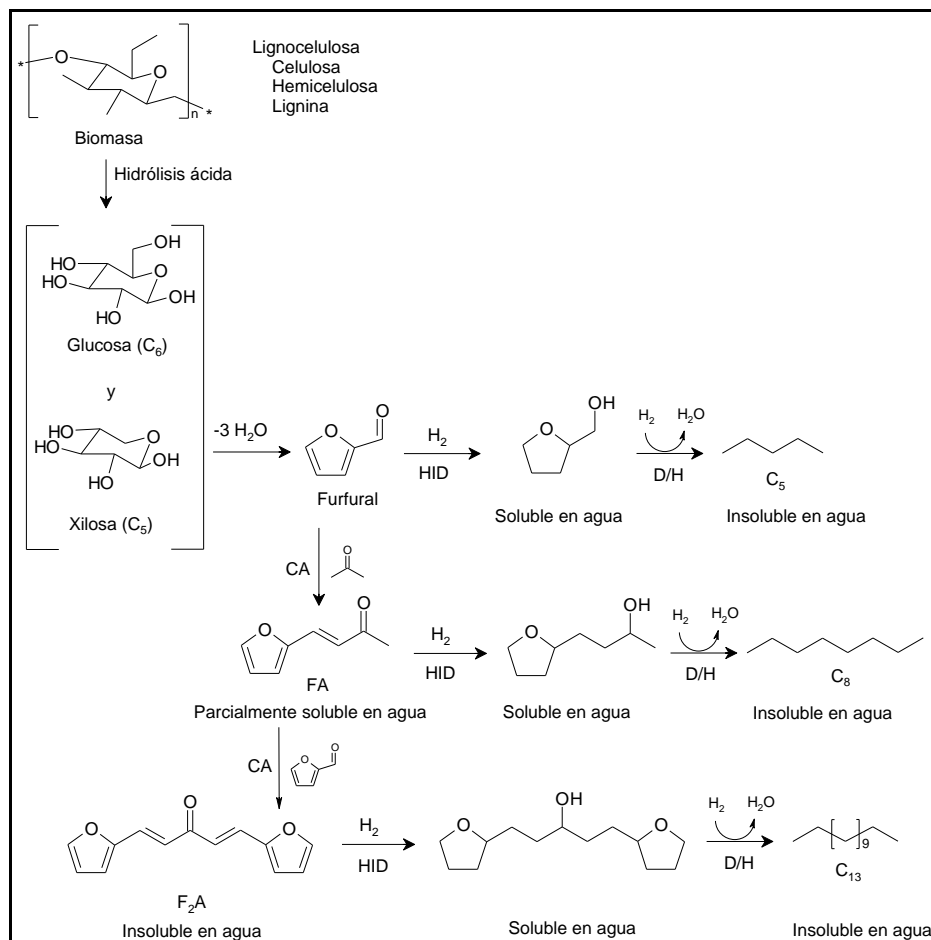
En el Esquema 1.2 se representan estos procesos de obtención de biocombustibles a partir de furfural mediante transformaciones químicas. La primera de ellas (**1**), que ya se ha comentado anteriormente consiste en la obtención de MTHF. Para ello el furfural se somete a dos etapas de hidrogenación catalítica que conducen a la obtención del metilfurfural y del MTHF respectivamente [20, 21]. Análogamente se

ha planteado la formación de furano y su hidrogenación a tetrahidrofurano a partir de furfural [22]. La segunda opción **(2)** ha sido descrita por Corma muy recientemente [23]. Conlleva dos etapas, por un lado la hidroxialquilación y alquilación del metilfurano en presencia de ácido y un aldehído (butanal), y a continuación una etapa de hidredesoxigenación de los trómeros formados que conduce a la formación del alcano ramificado correspondiente con catalizadores de platino sobre carbono y alúmina. El tercero de los casos, **(3)**, ha sido propuesto por Lange [24, 25]. En este caso, el furfural es hidrogenado hasta el alcohol furfúrico y se lleva a cabo la etanolisis del mismo empleando catalizadores ácidos para formar el levulinato de etilo.



Esquema 1.2. Obtención de combustibles furánicos.

La opción elegida para ser estudiada en esta tesis doctoral es la vía **(4)**, y queda recogida en detalle en el Esquema 1.3, en el que se describen las reacciones involucradas. Se podría proponer un esquema parecido pero partiendo desde hidroximetilfurfural (HMF) obtenido desde las hexosas presentes en la lignocelulosa (glucosa, galactosa y manosa presentes en la hemicelulosa y en la celulosa).



Esquema 1.3. Proceso de obtención de hidrocarburos líquidos desde lignocelulosa.

El furfural obtenido desde la biomasa por deshidratación de xilosas se condensa con acetona mediante una reacción de **condensación aldólica** (CA) para producir moléculas orgánicas de mayor tamaño (8 o 13 átomos de C) por formación de enlaces carbono-carbono [26]. Estos productos que aparecen en el esquema como FA (furfuralideno acetona) y F₂A (difurfuralideno acetona), son poco solubles en agua. La acetona puede tener origen renovable si se obtiene mediante fermentación acetobutílica de la glucosa a butanol, etanol y acetona.

En una etapa posterior de **hidrogenación** (HID) se saturan los dobles enlaces presentes en FA y F₂A y se forman compuestos alcohólicos [27] que presentan una mayor solubilidad en agua. Estos productos podrían ya utilizarse como biocarburantes o al menos como aditivos oxigenados de gasolina. Finalmente, mediante un proceso de **deshidratación/hidrogenación** (D/H) en el que participan cuatro fases (“4-phase dehydration/hydrogenation reactor” APD/H) se obtienen alcanos líquidos con longitudes de cadena entre 5 y 13 átomos de carbono que son insolubles en agua y se separan espontáneamente de la fase acuosa [28]. Un esquema similar se podría plantear para el HMF pero entonces los productos tendrían entre 6 y 15 átomos de C.

El proceso descrito en el Esquema 1.3 presenta la ventaja de no tener que realizar el proceso de destilación necesario en el caso de la obtención de etanol por vía fermentativa, proceso costoso energética y económicamente. De este modo el balance energético es favorable frente al bioetanol [28]. Además, para que este proceso sea competitivo es necesario utilizar directamente las **disoluciones acuosas** resultantes del proceso de obtención de furfural, evitando destilar y purificar la materia prima. En este caso también se podrían aprovechar el furfural acuoso de otras corrientes industriales como las presentes en los procesos de obtención de etanol lignocelulósico y el de los licores negros de papeleras.

Sin embargo, este proceso requiere muchas etapas desde la biomasa inicial hasta la obtención de los alcanos. Se ha propuesto un esquema en el que se recogen cuatro reactores en serie que permiten la conversión desde los azúcares hasta los alcanos [29, 30]. El primero de ellos consiste en un reactor bifásico donde se realiza la deshidratación de la xilosa para formar el furfural. El furfural formado se extrae en la fase orgánica, y se introduce en el segundo reactor, donde ocurre la condensación aldólica con acetona. Los productos de condensación, que son poco solubles en agua se extraen de nuevo en la fase orgánica que se transfiere al tercer reactor. La fase acuosa conteniendo el catalizador soluble se reutiliza en estos dos primeros reactores. Los productos de condensación se hidrogenan para formar los alcoholes en la tercera etapa y esta corriente se introduce en el cuarto y último reactor, en el que ocurren las etapas

de deshidratación/hidrogenación. Aquí ocurre una separación espontánea de dos fases, una acuosa y otra orgánica que contiene los hidrocarburos finales. Sin embargo, se obtienen alcanos lineales C8 o C13, por lo que para su empleo como gasolina sería necesaria una etapa adicional de craqueo. Además, en las distintas fases del proceso son necesarios tanto hidrógeno como acetona, cuyo origen ha de ser renovable para asegurar la sostenibilidad del proceso, suponiendo procesos añadidos a los ya existentes.

La necesidad de llevar a cabo todas estas etapas para la transformación de azúcares a alcanos complica la viabilidad de este proceso, y hace necesaria una alta eficiencia en cada uno de los pasos intermedios. Una solución podría ser el reemplazo de los catalizadores solubles que han sido propuestos por otros sólidos como se verá en el apartado 1.5.

Aunque se trata de un proceso en desarrollo, existen estudios donde se ha tratado de estimar la **eficiencia energética del proceso**, que se define como el poder calorífico del biocombustible dividido por la energía requerida para producirlo desde la biomasa de partida. El valor obtenido para el proceso propuesto en el presente trabajo de conversión química de la biomasa se calculó partiendo de maíz y se obtuvo un valor de 2,1 [15]. A modo de comparación, en el caso concreto del etanol procedente del maíz, el valor obtenido es ligeramente mayor que 1 (1,1) cuando no se tienen en cuenta la energía derivada de los coproductos, en este último caso el valor ascendería a 1,7 [31]. El valor más favorable del proceso propuesto se debe al hecho de que no es necesaria una destilación del producto obtenido como en el caso del bioetanol. A medida que se forman los alcanos, estos se separan de la fase acuosa debido a su inmiscibilidad, por lo que los requerimientos energéticos son menores.

De cualquier manera, estos cálculos son orientativos, ya que un estudio detallado de eficiencia energética o análisis de ciclo de vida debe tener en cuenta muchos parámetros que afectan al resultado final [32-35].

1.5. Selección de las reacciones estudiadas en la tesis doctoral

Del Esquema 1.3 propuesto en el apartado anterior, se han seleccionado dos reacciones para su estudio en profundidad en esta tesis doctoral. La primera reacción de estudio será la deshidratación de azúcares, en concreto **deshidratación de xilosa** para obtención de furfural. Esta reacción tiene un interés general en furfuraloquímica ya que conduce a la obtención de una molécula plataforma como es el furfural. La segunda reacción seleccionada es la **condensación aldólica de furfural y acetona**. Los productos de condensación formados, además de conducir a la formación de alcanos según el Esquema 1.3, producen productos químicos de interés. En concreto la furfuralidene acetona (FA) es un aromatizante alimentario y muy empleado en la producción de resinas furánicas, incluso podría emplearse como aditivo de gasolinas. Finalmente, los estudios sobre esta reacción de condensación aldólica de furfural y acetona son bastante reducidos y en su mayoría se centran en la utilización de catalizadores solubles.

En este sentido, la utilización de **procesos catalíticos heterogéneos** supone una ventaja notable para lograr la reutilización del catalizador frente a los homogéneos, por lo que la investigación de la tesis doctoral se centrará mayormente en este aspecto. La mayoría de los procesos industriales actuales de biorrefinerías tienen lugar en medio líquido (frecuentemente acuoso) y emplean catálisis homogénea: por ejemplo, la hidrólisis de azúcares se está haciendo con ácidos minerales disueltos en agua y el biodiésel actual se obtiene con KOH disuelto en metanol. Esto acarrea problemas asociados con la corrosión por parte de estos ácidos y bases empleados. Además se requiere un tratamiento posterior imprescindible para eliminar el catalizador de las corrientes de salida. Todo esto supone un coste adicional [36]. Sería por lo tanto muy interesante desarrollar nuevos catalizadores para llevar a cabo estas reacciones de modo que resuelvan los inconvenientes de los catalizadores homogéneos, que sean viables desde el punto de vista industrial y económico; y además que sean sostenibles

desde el punto de vista medioambiental [37, 38]. Estos catalizadores deberían cumplir los siguientes requisitos: no disolverse ni lixivarse en el medio líquido de reacción, ser selectivos al producto deseado y estables/reutilizables durante numerosos ciclos (si se trabaja en modo discontinuo) o durante largos tiempos de operación (si se trabaja en continuo). Es importante remarcar que el empleo de agua como disolvente dificulta la estabilidad de los sólidos, ya que facilita su solubilización/lixiviación. Este aspecto habrá de ser tenido en cuenta a lo largo del desarrollo de la tesis doctoral, ya que ambas reacciones de estudio emplean agua como disolvente.

1.5.1. Deshidratación de xilosa a furfural

La deshidratación catalítica de azúcares es una etapa clave en el aprovechamiento de la biomasa en las biorrefinerías. En el caso específico de la xilosa (el componente mayoritario de la hemicelulosa) la deshidratación da lugar a la obtención de furfural. El mecanismo de la reacción es complejo, en medio acuoso la xilosa sufre un proceso de pérdida de tres moléculas de agua para formar el furfural, dando lugar a unos intermedios cuya naturaleza no está clara hasta la fecha.

1.5.1.1. Proceso catalítico y mecanismo de reacción

El furfural se obtiene a partir de las pentosas contenidas en la lignocelulosa. El proceso técnico de obtención de furfural implica la exposición de residuos agrícolas o forestales a un medio acuoso ácido y temperaturas relativamente elevadas. De este modo, los xilanos se hidrolizan y sufren un proceso de ciclo-deshidratación inducida por ácido. La materia prima depende de la disponibilidad de residuos agrícolas aunque suele ser fundamentalmente residuos de mazorcas de maíz o cáscaras de avena (cuya hemicelulosa posee un contenido en polisacáridos de xilosa (xilanos) cercanos al 30%). Inicialmente se obtienen disoluciones acuosas de furfural que posteriormente hay que

destilar y purificar para obtener furfural con una pureza superior al 98%. El proceso de obtención más antiguo para obtención de furfural es el de QUAKER OATS. Este proceso se concibió en 1921 y consiste en mezclar el material de partida con ácido sulfúrico en un reactor que se cierra y se calienta a presión hasta 423 K durante 5 horas. Además de este proceso, existen otros como que se resumen en la Tabla 1.1. La tendencia es aumentar la temperatura de operación para incrementar el rendimiento a furfural. En algunos casos, la reacción se lleva a cabo sin añadir catalizador, por lo que son los propios ácidos orgánicos presentes en la biomasa los que actúan como catalizadores del proceso.

Debido al efecto de la entropía, a temperaturas elevadas se disminuyen las reacciones de pérdida de furfural por resinificación, por lo que las propuestas más recientes se centran desarrollar procesos a temperaturas superiores a 473 K (entradas 7-9). Además, las reacciones de pérdida de furfural pueden ser minimizadas empleando un medio en ebullición. De esta manera, el furfural formado se expulsa inmediatamente a la fase vapor, evitando así su degradación. Este es el fundamento del proceso Suprayield (entrada 9) [11]. Este efecto no puede ser conseguido mediante inyección de vapor, ya que la temperatura de ebullición la disolución sube por la presencia de la pentosa. Por lo tanto, es necesario calentar adicionalmente la mezcla para conseguir que la disolución se ponga en ebullición. Sin embargo, la presencia de superficies calientes puede hacer que el furfural polimerice y convertirse en una fuente de ensuciamiento. Para ello, el proceso Suprayield trata de bajar la presión de la mezcla progresivamente para que el calentamiento conseguido con el vapor de agua sea suficiente para mantener la mezcla en estado de ebullición. Es un proceso flash ralentizado y el tiempo transcurrido entre la presión inicial y la final es el tiempo de reacción. Finalmente, existen otros procesos patentados, muchos con plantas de demostración: el proceso Verdernikovs, CIMV, Lignol, MTC (entradas 10-14) [39].

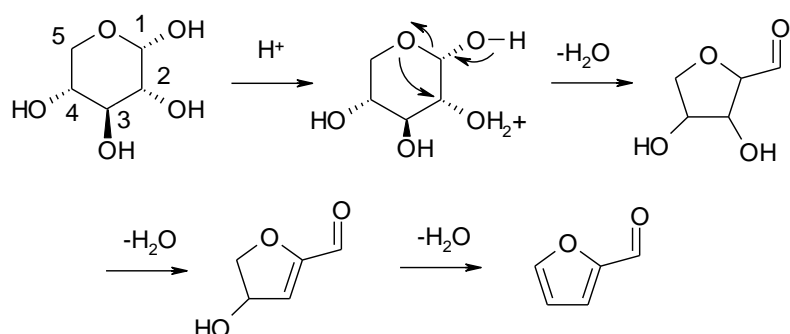
Tabla 1.1. Resumen de los procesos industriales de obtención de furfural.

	Proceso	Con- tinuo	Materia prima	Condiciones	Comentarios
1	Quaker Oats*	No	Cáscaras de avena	426 K, 5 h, H ₂ SO ₄ 6 wt%	50% del rendimiento teórico
2	Proceso usado en China	No	Restos de mazorcas de maíz.	Flujo de vapor de agua 7 bar, 5 h, H ₂ SO ₄ 1.5 wt%.	50% del rendimiento teórico.
3	Agrifurane/ Petrole Chimie	No	Fango formado por biomasa y residuo acuoso ácido.	Reactores en serie. Primer reactor 450 K, 9,35 bar. H ₂ SO ₄ 1 wt%. El vapor pasa al siguiente reactor.	Permite recircular el catalizador Equipamiento costoso.
4	Quaker Oats*	Sí	Bagazo.	Vapor de agua sobrecalentado (10 bar y 923 K), H ₂ SO ₄ , tiempo de residencia 1 h.	55% del rendimiento teórico. Planta cerrada en 1997.
5	Escher Wyss*	Sí	Alta sensibilidad. al contenido de humedad.	Reactor de lecho fluidizado, 443 K, tiempo residencia 54 min, H ₂ SO ₄ 3 wt%.	Bajo rendimiento por la falta de control de tiempo de residencia.
6	Rosenlew	Sí	Bagazo. Las partículas finas (hasta el 40%) se eliminan.	Reactor en contracorriente. Vapor sobrecalentado a 10 bar, tiempo de residencia 120 min. Reacción autocatalizada.	Problemas de transferencia de materia.
7	Supratherm	Sí	Bagazo. Se mezcla con la fracción líquida recirculada	473-513 K por inyección de vapor de agua. La pulpa se separa en un ciclón: vapor rico en furfural y residuo.	Se incrementa notablemente el rendimiento. El catalizador se reutiliza.
8	Stake	Sí	Madera, bagazo	Hidrólisis a 503 K seguida de explosión de vapor de la biomasa, extracción de la xilosa. Reacción autocatalizada	Rendimiento furfural 66%. El residuo sólido puede ser quemado.
9	Suprayield	Sí	Bagazo	Temperaturas entre 513-453 K. Para temperaturas elevadas no se añade ácido.	Rendimiento a furfural cercano a 50-70%. Se añade H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄ da pérdidas por sulfonación).
10	Vedernikovs	-	Residuos de celulosa	Catalizador ácido y sales añadidas	Rendimiento furfural 75%. Proceso integrado en el procesado de celulosa
12	CIMV	-	Bálago, madera, bagazo	Procesado con disolventes orgánicos.	Proceso reciente. Produce pulpa de papel, lignina y furfural.
13	Lignol	-	Licor obtenido del proceso Organosolv (apartado 1.2.3.)	-	Coproducción de Furfural, lignina, ácido acético y etanol
14	MTC (Multi Turbine Column)	Sí	Bálago	Se burbujea el vapor de agua a contracorriente con la alimentación. El furfural formado pasa a la fase vapor por stripping.	Rendimiento a furfural 86%. En la purificación se emplea tolueno.

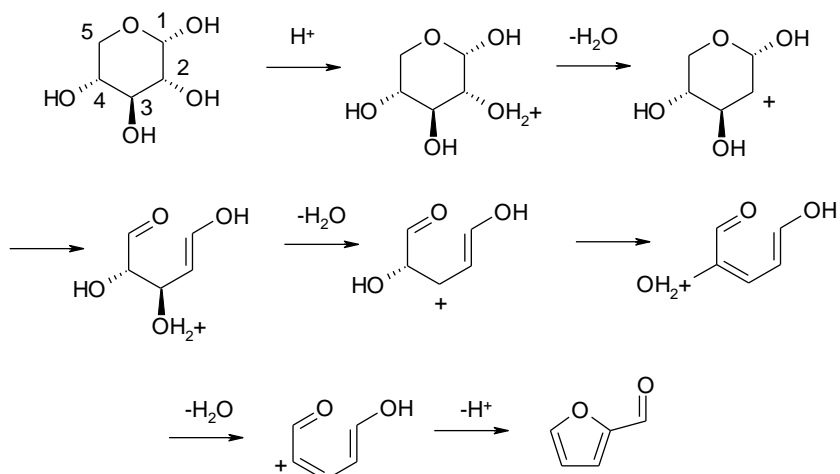
*Procesos obsoletos/plantas cerradas.

Existen otros procesos industriales que podrían también utilizarse para obtener furfural, como es el caso del furfural obtenido en los procesos de obtención de pulpa de celulosa mediante el proceso de Kraft (licores negros producidos en las papeleras) o el obtenido en el proceso de obtención de etanol lignocelulósico. En estos casos el furfural es un subproducto puesto que el rendimiento a furfural es mucho menor.

Actualmente existe cierta controversia sobre el **mecanismo de reacción** de la deshidratación de xilosa a furfural. Las dos principales propuestas, apuestan por dos tipos de mecanismos, sin apertura del anillo de la xilosa y con apertura del mismo. El primero de ellos es el propuesto por Antal [40] que se muestra en el Esquema 1.4. En el Esquema 1.5 se muestra el mecanismo recogido por Zeitsch [11]. Los dos mecanismos presentados han sido estudiados en fase homogénea y tienen en común el hecho de que el furfural se forma desde la xilopiranososa y no desde su forma de cadena lineal y comienzan con una protonación en el carbono 2 [41]. Un estudio reciente de la descomposición de xilosa empleando mecánica cuántica ha demostrado que la protonación del grupo hidroxilo en posición 2 es la más favorable y en este caso la deshidratación transcurre sin apertura del anillo [42]. El mecanismo propuesto por Zeitsch (Esquema 1.5) implica dos eliminaciones en posición 1,2, es decir, dos átomos de carbono vecinos con la correspondiente formación de un doble enlace entre ellos, y una eliminación 1,4, que permite la formación del anillo furánico. El orden de las eliminaciones cambia de este modo respecto al de Antal. De cualquier manera, parece que el disolvente tiene un efecto clave en el mecanismo de reacción.



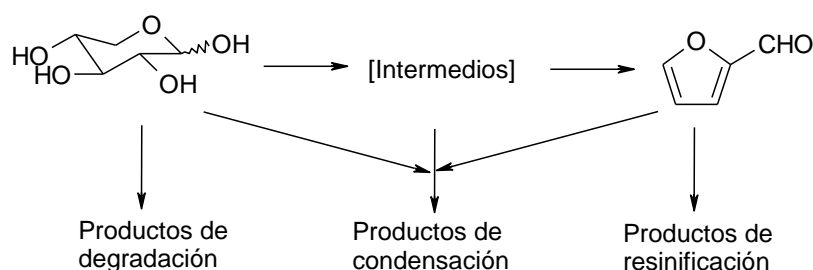
Esquema 1.4. Mecanismo de reacción propuesto por Antal et al.



Esquema 1.5. Mecanismo de deshidratación de xilosa propuesto por Zeitsch.

Existen diferentes reacciones secundarias que conducen a la pérdida de rendimiento a furfural (Esquema 1.6). Por un lado, la xilosa puede degradarse fragmentándose a formaldehído, ácido fórmico, acetaldehído, dihidroxiacetona, gliceraldehído, glicolaldehído, ácido láctico, acetol y piruvaldehído [40, 43]. Por otro lado, el furfural formado puede reaccionar con los productos intermedios de la deshidratación o consigo mismo para polimerizar [11]. Para minimizar estos inconvenientes se debe reducir el tiempo de residencia del furfural formado en la fase

acuosa. Una alternativa consiste en el empleo de disolventes orgánicos que realicen la extracción del furfural a una fase inmiscible con el agua, evitando su contacto con la xilosa y los intermedios [44]. También es posible la extracción con CO₂ supercrítico [45]. A nivel industrial, como ya se ha visto, la alternativa más usada consiste en aumentar la temperatura de reacción, manteniendo el furfural en fase gas y evitando de este modo el contacto con los intermedios de reacción. Además, como la formación de productos de elevado peso molecular resulta en un decrecimiento de la entropía, al aumentar la temperatura también se disminuyen las reacciones de polimerización.



Esquema 1.6. Representación simplificada de la reacción de deshidratación de xilosa.

1.5.1.2. Catalizadores sólidos utilizados

Como ya se ha visto, esta reacción se realiza industrialmente empleando ácidos minerales, como el sulfúrico, con todos los inconvenientes anteriormente citados, por lo que el desarrollo de un catalizador que permita llevar a cabo el proceso de manera más sostenible resulta muy interesante. De hecho, existe un gran número de patentes recientes en el campo de la producción tanto de furfural como de HMF empleando catálisis heterogénea [43].

En la bibliografía se pueden encontrar diversos ejemplos de la utilización de **catalizadores sólidos** en esta reacción. Se han empleado, entre otros catalizadores, sólidos microporosos tipo zeolitas [44, 46-50], en algunos casos con iones intercambiados, como el estaño para favorecer la isomerización de la xilosa [51], ácidos soportados en sílices micro-mesoporosas [52-55], o sílices mesoporosas sin funcionalizar [56], heteropoliácidos [57], titanatos y niobatos [58], óxidos de metales

[59], zirconia y titania sulfatadas [45], óxido de estaño, hierro y niobio sulfatado [60] y resinas de intercambio iónico [61]. Carlini et al. obtuvieron muy buenos resultados empleando óxidos de fosfato de vanadio (VPO) en una reacción similar, la deshidratación de fructosa a 5-hidroximetilfurfural (HMF) [62], empleando solo agua como disolvente.

En general, los procesos heterogéneos arriba citados operan en discontinuo y empleando una mezcla bifásica de disolventes para mejorar la selectividad a furfural. Aparte de estos estudios con catalizadores sólidos, existen otros trabajos interesantes que tratan de incrementar el rendimiento a furfural modificando otras variables. En este sentido, existe un gran desarrollo de trabajos que muestran mejoría en la selectividad y conversión de xilosa adicionando sales al medio, tanto en procesos homogéneos [63-67] como heterogéneos [56]. El efecto de la sal no está claro. Por un lado favorece el coeficiente de reparto del furfural en presencia de otra fase orgánica, haciendo que se extraiga más fácilmente. Al mismo tiempo parece que modifica el mecanismo de la reacción, estabilizando los productos intermedios de reacción [68]. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de líquidos iónicos, empleados frecuentemente para disolver la celulosa, también se observa mejoría de comportamiento [63, 69]. Otras opciones que se han estudiado son el empleo de microondas para el calentamiento de la reacción [70] o la realización simultánea de una etapa de stripping para retirar rápidamente el furfural del medio, como ya ocurre en los procesos industriales ya comentados. En este caso se ha empleado CO₂ supercrítico para extraer el furfural [45], o N₂ burbujeado a en el medio de reacción [61].

Por último en el capítulo 5 de esta Tesis se explorará un campo diferente de catalizadores, que son los polielectrolitos orgánicos solubles. Se trata de polímeros de elevado peso molecular con un gran número de funcionalizaciones (por ejemplo sulfónicas) lo que les permite ser solubles en disolventes polares. Al mismo tiempo, gracias a su gran tamaño, pueden ser separados del medio de reacción mediante un proceso de ultrafiltración. Por lo tanto, estos catalizadores poseen todas las ventajas de los catalizadores solubles, y además deberían ser fácilmente recuperables y

reutilizables. Sin embargo no existen muchos estudios sobre estos compuestos en catálisis y tan solo uno (publicado al mismo tiempo que el presentado en este trabajo) en el que se propone su reutilización mediante ultrafiltración [71].

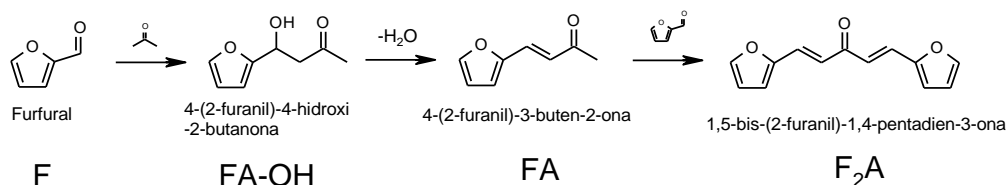
En este caso se estudiará un catalizador ácido, el **ácido poliestirensulfónico**. Este polímero se obtiene mediante sulfonación del poliestireno, alcanzando un grado de sulfonación elevado. Su principal aplicación, debido a su condición de polielectrolito, consiste en su utilización como agente floculante en el proceso de purificación de agua [72-74], aunque también se emplea para eliminar cationes tóxicos en disolución acuosa [75] o como aditivo de cementos [76]. Se ha utilizado en catálisis en su forma de polímero [77-81], aunque con grados de sulfonación no muy elevados, por lo que no el polímero no era soluble en el medio de reacción. Para facilitar su separación, también se ha empleado en forma soportada [82, 83].

1.5.2. Reacción de condensación aldólica de furfural con acetona

La reacción de condensación aldólica es una etapa muy frecuente en muchos procesos de química fina, por lo que es interesante encontrar un catalizador sólido para llevar a cabo un proceso heterogéneo con un buen rendimiento y selectividad [84]. Para este fin pueden utilizarse diversos tipos de catalizadores, tanto ácidos como básicos.

1.5.2.1. Proceso catalítico y mecanismo de reacción

En el Esquema 1.7 se resume la secuencia de reacciones consecutivas por las que se generan los productos principales de la reacción de condensación aldólica de furfural (F) y acetona (A) en medio básico a temperaturas bajas [27, 85, 86].



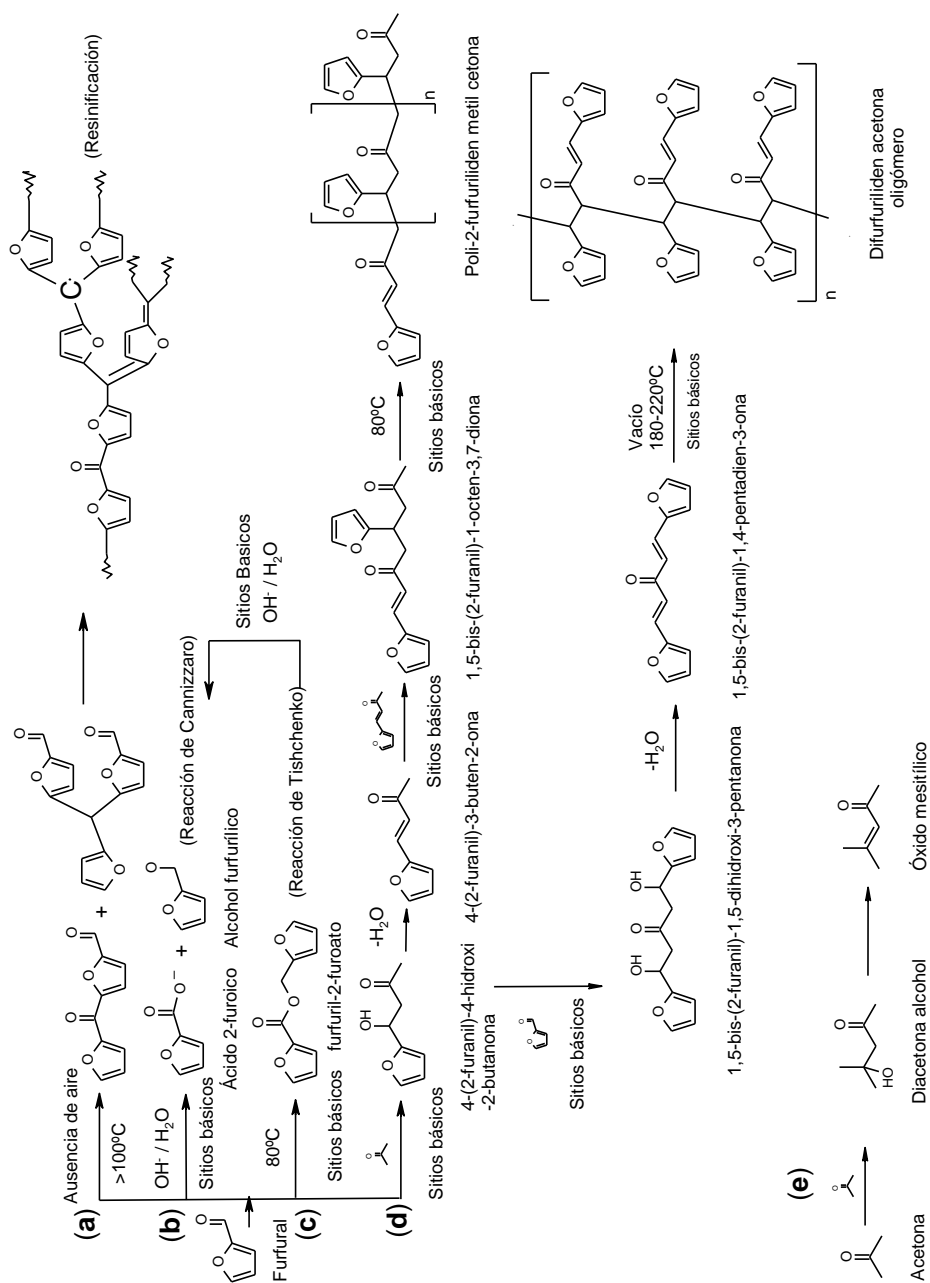
Esquema 1.7. Reacción de condensación aldólica de furfural con acetona en medio acuoso.

La reacción comienza con la abstracción de un átomo α -H de la acetona por el catalizador básico para formar un carbanión intermedio que puede reaccionar con el grupo carbonilo del furfural. Esta reacción forma un monómero C_8 soluble en agua, la 4-(2-furanyl)-4-hidroxi-2-butanona (FA-OH). Esta especie se deshidrata para formar una cetona α,β -insaturada, la 4-(2-furanyl)-3-buten-2-ona (FA), también llamada furfuralidén acetona, que es ligeramente soluble en agua. A continuación puede tener lugar una condensación con otra molécula de furfural para formar un aducto aldólico dimérico C_{13} , el 1,5-bis-(2-furanyl)-1,4-pentadien-3-ona (F_2A), que es altamente insoluble en agua.

La reacción de condensación aldólica también es frecuentemente denominada adición aldólica, ya que la etapa de deshidratación del aducto aldólico formado no siempre ocurre. Además, en el caso especial de que el aldehído no posea protones en posición α , es decir, con aldehídos aromáticos, la reacción también se denomina condensación de **Claisen-Schmidt**.

Pero la secuencia de reacciones recogida en el Esquema 1.7 no es la única posibilidad. En el Esquema 1.8 se resumen los posibles productos que pueden formarse en esta reacción. La primera reacción que aparece (**a**) consiste en la resinificación térmica del furfural, que conduce a la formación de una resina negra e insoluble. Esta reacción puede transcurrir entre 373 y 523 K en ausencia de aire, aunque es de esperar que su relevancia en medio acuoso sea pequeña [87]. Otra posible reacción que en este caso sí es frecuente en medio acuoso básico, es la reacción de Cannizzaro (**b**), en la cual dos moléculas de furfural reaccionan entre sí para formar el ácido carboxílico y el alcohol correspondientes. También se puede dar la reacción de Tishchenko (**c**) que

conduce a la formación del éster, que puede a su vez hidrolizarse para formar el ácido y el alcohol [88]. En presencia de acetona ocurre la reacción de condensación aldólica buscada **(d)** para formar el aducto aldólico correspondiente que puede perder una molécula de agua hasta llegar al producto deshidratado. En principio cabría suponer que los únicos productos formados fueran el monómero, constituido por la condensación de una molécula de furfural y una de acetona (Furfuriliden acetona, FA), y el dímero, en el cual se unen dos moléculas de furfural a través de una de acetona (Difurfuriliden acetona, F₂A). Sin embargo, estas dos moléculas pueden seguir reaccionando con ellas mismas o con otras presentes en el medio para formar polímeros. Así por ejemplo, el FA puede seguir condensando consigo mismo en presencia de base [89]. Lo mismo le sucede al F₂A, que puede oligomerizar en presencia de catalizadores básicos a elevadas temperaturas y vacío [90, 91]. Para finalizar cabe comentar que también la acetona puede sufrir una reacción de auto-condensación **(e)** para formar el diacetona alcohol y el óxido mesitílico.



Esquema 1.8. Posibles reacciones en el medio de reacción de condensación aldólica de furfural con acetona en medio acuoso con catalizadores sólidos básicos.

1.5.2.2. Catalizadores sólidos utilizados

Generalmente la reacción de condensación aldólica se lleva a cabo en presencia de catalizadores básicos que permitan la formación del enlace carbono-carbono entre dos grupos carbonílicos. Durante los años sesenta y setenta del siglo pasado, aparecieron numerosos estudios sobre la reacción de condensación aldólica de furfural con acetona. Los productos de condensación eran empleados para preparar polímeros con una elevada estabilidad térmica y muy buena resistencia a ácidos, bases y disolventes. Por ello, la reacción fue ampliamente estudiada, aunque en todos los casos se trataba de procesos catalíticos homogéneos [92-98]. Años más tarde, también aparecieron artículos estudiando esta reacción como forma de valorizar los subproductos de la producción de caña de azúcar, aunque al igual que en el caso anterior, los catalizadores empleados no eran sólidos [86, 99]. En este caso, se buscaba obtener furfuraliden acetona que, como ya se ha comentado anteriormente, es un aditivo alimentario muy interesante. En concreto, tiene un olor que se describe tipo vainilla o canela, ligeramente especiado. Se emplea en aromas de plátano, cereza, ciruela, pasa, café y cola, entre otros.

El estudio de los catalizadores sólidos básicos se encuentra menos desarrollado que el de los ácidos. Hattori publicó en 2001 una revisión interesante en la que se pueden hallar ejemplos de catalizadores para reacciones de **condensación aldólica en general** [100]. Entre los catalizadores sólidos básicos activos en reacciones de condensación aldólica se encuentran (i) óxidos de alcalino-térreos, (ii) fosfatos, (iii) MCM-41, (iv) e hidrotalcitas [28]. Hay que remarcar que en la mayoría de los artículos citados, la reacción transcurre en fases líquidas orgánicas o en fase vapor. Sin embargo, se han realizado pocos estudios de condensación aldólica empleando catalizadores sólidos en medio acuoso, debido a los problemas asociados con la lixiviación del catalizador en el medio de reacción y con la estabilidad hidrotermal del catalizador en disoluciones acuosas a alta temperatura. A continuación se revisan varios ejemplos de

catalizadores sólidos básicos y su actividad en diversas reacciones de condensación aldólica.

A modo de ejemplo, la reacción de adición aldólica de acetona para formar diacetona alcohol puede ser catalizada por óxidos de elementos alcalino-térreos. El orden de actividad de los catalizadores es el siguiente: $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ [101]. Además, en general, si el catalizador posee sitios ácidos el producto aldólico puede sufrir deshidratación y completar la reacción de condensación aldólica.

El primer estudio de condensación aldólica empleando un catalizador MCM organofuncionalizado se aplicó a la reacción condensación aldólica de acetona con diferentes aldehídos [85]. Para ello se empleó sílice MCM-41, calcinada durante 4 horas a 823 K, haciéndola reaccionar en tolueno con 3-trimetoxisilispropil etilendiamina. Para cada aldehído se obtuvieron diferentes valores de rendimiento y selectividad al aducto aldólico y al producto deshidratado. Más recientemente, en la reacción de condensación aldólica del acetónido de gliceraldehído con acetona se empleó un óxido de magnesio obtenido por la técnica de “exotemplating” usando CMK-8 como molde [102]. Este a su vez se obtenía a partir del la sílice mesoporosa KIT-6, con simetría cúbica. Se consiguió un valor de conversión elevado con una buena selectividad al producto deshidratado. También se han estudiado la zeolita X con cationes intercambiados de Cs, Rb y K para la reacción de condensación del propanal, viéndose una dependencia de la conversión con el tipo de metal alcalino intercambiado [103]. El orden obtenido fue $\text{Cs-X} > \text{Rb-X} > \text{K-X} > \text{Na-X}$, lo cual concuerda con la basicidad de estos sólidos, aunque las conversiones obtenidas no superaron a las obtenidas con hidrotalcita como catalizador. Por último, para aprovechar aspectos de la catálisis que únicamente pueden conseguirse con catalizadores heterogéneos se ha estudiado el efecto de la presencia de pares ácido-base en la superficie del catalizador. Estos catalizadores pueden ser obtenidos por co-condensación [104]. En este caso se estudió la reacción de acetona con 4-nitrobenzaldehído, obteniéndose muy buenos resultados cuando el soporte SBA-15 se funcionalizó con un ácido carboxílico y una amina. Hay que resaltar que en todos los casos la selectividad al aducto aldólico fue

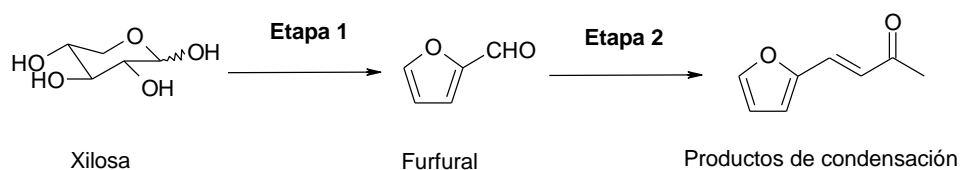
mayoritaria, mientras que para experimentos similares con MCM-41 funcionalizada con diaminas como catalizador se obtenían principalmente los productos deshidratados [85]. En ambos casos los experimentos catalíticos se realizaban a 323 K y en exceso de acetona como disolvente.

Para el caso concreto de la reacción de **condensación aldólica de acetona con furfural** se han estudiado diferentes óxidos como hidrotalcitas [105, 106], MgO, CaO, La/ZrO₂, Y/ZrO₂, MgO/ZrO₂, MgO/TiO₂ y catalizadores orgánicos como sílice funcionalizada con N-metil-3-aminopropil [28], resinas de intercambio iónico [107], zeolita Na-Y sustituida con N (nitrurada) [108], espinelas de Co-Al [109, 110], óxidos mixtos Mg-Al, Ca-Zr [111], o WO₃-ZrO₂ [112]. Al iniciar esta tesis doctoral, el mejor catalizador teniendo en cuenta la actividad y la posibilidad de reutilización estaba basado en el sistema MgO/ZrO₂ preparado por el método de coprecipitación [26-28, 113]. Este método de preparación del **MgO/ZrO₂** fue descrito por Aramendia [114] y se basa en la adición de un agente precipitante a una disolución de las sales correspondientes para formar un gel, que se deja envejecer, se lava, se seca en un horno y se calcina para obtener el óxido. Existen otros métodos de preparación y variaciones del anterior para obtener la mezcla de óxidos, por ejemplo variando el agente precipitante [115], o empleando otro método como el del citrato [116]. Otra opción interesante ha consistido en la síntesis de un catalizador sólido básico mesoporoso de MgO-ZrO₂ [117]. Para ello, se añadió surfactante Pluronic P123 al proceso sol-gel de obtención del catalizador. Además, para lograr una mayor estabilidad térmica de los óxidos, el gel se mantuvo a reflujo con amoníaco durante 24 horas antes de la calcinación.

Es interesante destacar que las superficies de los materiales anteriores, debido a sus propiedades básicas se encuentran recubiertas con dióxido de carbono, agua, y en algunos casos, oxígeno cuando se manejan en atmósfera de aire. Por esto es necesario un pretratamiento a altas temperaturas para tener sitios básicos expuestos en la superficie. Además muchos de los sólidos arriba nombrados presentan el enorme inconveniente de no ser estables en agua.

2. CAPÍTULO 2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

El **objetivo principal** del presente trabajo consiste en la búsqueda de catalizadores para dos reacciones de interés en furfuraloquímica: la **deshidratación de xilosa a furfural** y la **condensación aldólica de furfural con acetona** (Esquema 2.1). Estas reacciones son muy importantes desde el punto de vista del aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica. Una condición es que ambas reacciones se llevarán a cabo en medio acuoso. Para la primera se investigarán catalizadores con centros ácidos y para la segunda catalizadores básicos (la condensación aldólica también puede ser catalizada por ácidos, aunque no se estudiará en este trabajo). Se pretende que los catalizadores realicen estas reacciones en condiciones moderadas y con buena selectividad al producto deseado, al mismo tiempo que sean estables y reutilizables.



Esquema 2.1. Esquema de la metodología empleada en la tesis doctoral.

Esta tesis se ha dividido en dos grandes bloques de resultados en función de las reacciones de estudio (Esquema 2.1). De este modo, la primera etapa consiste en la obtención de furfural desde xilosa, y se estudiará en el **bloque de resultados 1**. La segunda etapa, la condensación aldólica de furfural y acetona, permite obtener compuestos aldólicos, que puedan utilizarse como monómeros para obtener resinas furánicas o que puedan ser hidrogenados y deshidratados hasta los correspondientes alcanos (biocombustibles). Esta etapa será desarrollada en el **bloque de resultados 2**.

La metodología a utilizar en todos los sistemas catalíticos que se van a estudiar tiene un patrón de actuación semejante:

- 1- Se seleccionará el catalizador que se pretende estudiar de acuerdo a unos criterios racionales. Uno de los principales es que posean los centros

necesarios (ácidos o básicos); pero existen otros criterios de selección que se explicarán de manera detallada en cada capítulo.

- 2- Se procederá a su preparación, activación o acondicionamiento de acuerdo a una metodología seleccionada también con criterios racionales o a datos de caracterización.
- 3- Se procederá a estudiar las propiedades catalíticas de los catalizadores de acuerdo a una metodología experimental y analítica puesta a punto específicamente para cada reacción seleccionada.
- 4- Se caracterizará el catalizador activado con diversas técnicas química-físicas para conocer las propiedades químicas, texturales y superficiales. La finalidad de esta investigación es encontrar relaciones estructura-actividad que permitan identificar a nivel atómico el centro catalítico.
- 5- Finalmente se estudiará la estabilidad del catalizador y su reutilización. Se prestará especial atención al lixiviado del catalizador y a la posibilidad de que las especies lixiviadas sean responsables de la actividad catalítica.

También se caracterizará el catalizador usado para poder conocer las transformaciones físico-químicas que experimenta el catalizador al utilizarse en el medio de reacción. La finalidad de este estudio es identificar las causas más probables de desactivación.

3. CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Índice

3.1. Preparación de catalizadores	57
3.2. Medidas de actividad catalítica	58
3.2.1. Activación de catalizadores.....	58
3.2.2. Reacción de deshidratación de xilosa.....	58
3.2.3. Reacción de condensación aldólica de furfural con acetona	60
3.2.3.1. Reactor de mezcla perfecta de vidrio	60
3.2.3.2. Reactor de mezcla perfecta a presión	62
3.3. Técnicas de caracterización de los sólidos	63
3.3.1. Análisis químico elemental.....	65
3.3.1.1. Espectrometría de masas con plasma acoplado (ICP-MS)	65
3.3.1.2. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF).....	65
3.3.1.3. Análisis elemental (microanálisis).....	66
3.3.2. Caracterización textural: Isotermas de Adsorción de N ₂	67
3.3.3. Caracterización estructural	68
3.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD).....	68
3.3.3.2. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/TDA)	68
3.3.3.3. Análisis de los gases emitidos por espectrometría de masas (EGA-MS).....	69
3.3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	70
3.3.3.5. Espectroscopia Raman	71
3.3.4. Caracterización superficial	72
3.3.4.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	72
3.3.4.2. Espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (DRIFTS)	74

El objetivo de este capítulo es proporcionar los detalles técnicos necesarios y suficientes para que los resultados puedan ser reproducidos. El capítulo se estructura en tres apartados. Primeramente, una relación de los catalizadores empleados en cada uno de los diferentes apartados de esta memoria. Su preparación, en cambio, se explicará con más detalle en el capítulo de resultados correspondiente. A continuación, una descripción detallada de los métodos de reacción empleados durante el desarrollo de esta tesis doctoral. Finalmente, se resumen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas, mencionando el propósito de su empleo así como un breve comentario sobre el fundamento teórico de la técnica, cuando se considere oportuno, dando una descripción detallada del procedimiento y de las condiciones experimentales seguidas para obtener los resultados.

3.1. Preparación de catalizadores

Debido a la diversidad de catalizadores y métodos de preparación empleados, se ha preferido trasladar la descripción detallada del tipo de catalizador empleado, así como de su método de preparación a cada capítulo de resultados para facilitar la comprensión. A modo de resumen, la Tabla 3.1 recoge los datos de cada tipo de catalizador, así como el capítulo en el que se emplea.

Tabla 3.1. Resumen de catalizadores empleados.

Bloque	Reacción	Capítulo	Catalizador	Pág.
1	Deshidratación de xilosa	4	Fosfatos de vanadio (VPO)	79
		5	APES / Si-APES	105
2	Condensación aldólica de furfural y acetona	6	Mg-Zr-O coprecipitación	145
		7	Mg-Zr-O alcogel	193

3.2. Medidas de actividad catalítica

A continuación se detallan las condiciones experimentales desarrolladas para la llevar a cabo las reacciones propuestas en los objetivos del presente trabajo. Estas prácticas comprenden las medidas de actividad catalítica y el correspondiente análisis de los productos de reacción, así como los métodos de activación de catalizadores en el caso oportuno.

3.2.1. Activación de catalizadores

Para la activación de catalizadores básicos (bloque de resultados 2) se empleó un horno que permitió calcinar en flujo bajo atmósfera controlada. Esta etapa permite eliminar los carbonatos e hidróxidos que recubren este tipo de materiales [118]. En los casos en los que se emplearon otros métodos, se detallará en su apartado correspondiente.

El equipo utilizado consiste en un reactor constituido por un tubo de cuarzo en forma de U que es calefactado por un horno vertical. El reactor se alimenta por cuatro líneas de gases, cada una de ellas con una válvula y un controlador que permite regular el flujo de forma independiente. A la salida del horno hay una conexión calefactada a un espectrómetro de masas que permite seguir la evolución de la activación.

El control de este equipo se puede realizar por control remoto utilizando el software ADKIR, que permite realizar programas con los diferentes tratamientos requeridos por la muestra.

3.2.2. Reacción de deshidratación de xilosa

Las medidas de actividad de la reacción de deshidratación de xilosa fueron obtenidas en dos laboratorios diferentes, por lo que aquí se detalla la descripción

experimental de las medidas realizadas en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. En el capítulo 4 se explica la configuración empleada para las medidas realizadas en el Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) de la Universidad de Aveiro.

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de *ca.* 15 mL con tapón roscado de teflón para aguantar presiones de hasta 150 psig (Ace Pressure Tube). Se añadieron 50/100 mg de catalizador, 150 mg de D-(+)-xilosa (Sigma-Aldrich, >99%), y se disolvieron en 5 mL de mezcla agua-tolueno en proporciones 3:7 en volumen (1,5 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, Sigma-Aldrich, >99,5%). El tubo de vidrio se purgó con nitrógeno y se agitó durante varios minutos a temperatura ambiente para disolver completamente la xilosa y el catalizador. Tras este proceso el reactor se sumergió en un baño de aceite a 443 K con agitación magnética a 1000 rpm, dando comienzo la reacción. Una vez transcurrido el tiempo necesario, la reacción se paró sumergiendo el reactor en agua fría.

Para cuantificar los productos, se añadieron D-(+)-glucosa (Sigma, 99,5%) y ácido octanoico (Sigma, 99%) como estándares internos de la fase acuosa y orgánica respectivamente. La disolución se filtró a vacío mediante un sistema Vac Elut de Varian con una columna filtrante de PVDF de 450 nm para eliminar posibles subproductos sólidos de la reacción. Se tomaron alícuotas de cada fase y se analizaron en un cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC) Agilent 1200. La xilosa y el furfural en la fase acuosa se separaron en una columna de intercambio de iones Rezex RHM 300 x 7,8 mm (Phenomenex), empleando como eluyente una disolución 0,01 M de H₂SO₄ a 328 K con un flujo de 0,4 mL min⁻¹. La fase orgánica se separó en una columna C18 4,6 x 150 mm (Agilent Zorbax Eclipse) con una disolución 80% en volumen de metanol en agua como fase móvil a 0,5 mL·min⁻¹ y 313 K. La cuantificación se realizó usando un detector de índice de refracción (RID).

3.2.3. Reacción de condensación aldólica de furfural con acetona

En el caso de la reacción de condensación aldólica se emplearon dos sistemas catalíticos. Las medidas de cinéticas se realizaron en un reactor de vidrio de 100 mL de capacidad. En el caso de los estudios de reutilización o de experimentos a temperaturas mayores se empleó un reactor de acero inoxidable a presión. La razón de esta elección en el caso de las reutilizaciones es que este sistema permite la extracción del líquido reteniendo el catalizador en su interior con ayuda de un filtro.

3.2.3.1. Reactor de mezcla perfecta de vidrio

El procedimiento experimental para las medidas de actividad catalítica se muestra en la Figura 3.1. En una reacción típica, se añadieron al reactor discontinuo de vidrio 1,3 mL de furfural (Fluka, >99,0%) y 40 mL de agua desionizada. Previamente se pasó un flujo de unos 100 mL·min⁻¹ de N₂ durante 10 minutos para desplazar el aire presente en el reactor. La mezcla se llevó a la temperatura deseada bajo agitación a 800 rpm. Una vez alcanzada esa temperatura se introdujeron 0,1 g de catalizador y 10 mL de acetona (Riedel-de-Haën, 99,8%) dando comienzo la reacción. Se tomaron muestras a diferentes tiempos con una jeringa. Cada muestra se filtró en una columna CaptivaTM de Varian con un diámetro de poro de 450 nm y presionada con el émbolo de la jeringa. La disolución acuosa obtenida tras el filtrado constituye la fase acuosa que contiene el furfural y la acetona que no han reaccionado junto con una pequeña cantidad de productos solubilizados en el agua. El contenido del filtro se lavó con THF (Riedel-de-Haën, 99,9%), disolviéndose de este modo los componentes no solubles en agua y obteniéndose de este modo la denominada fase orgánica. A ambas muestras se les añadió una cantidad conocida de butanol (Fluka, 99,5%) como estándar interno y se analizaron mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo Varian CP-3800 con detector FID y una columna HP-5 de Agilent de 30 metros de longitud y 0,32 mm de ID.

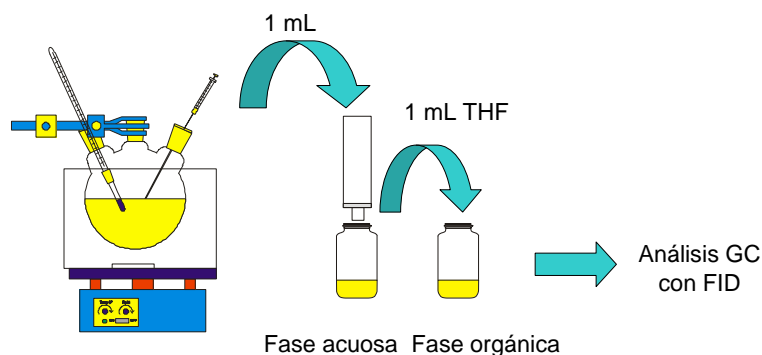


Figura 3.1. Representación esquemática del procedimiento de análisis de las medidas de actividad catalítica.

Los datos de conversión de furfural, rendimiento y selectividad a los productos detectados, así como los balances correspondientes, **se calcularon en base al furfural inicial**, sin tener en cuenta la acetona, que se pierde fácilmente por evaporación.

En el caso de las medidas de la contribución homogénea de las especies lixiviadas procedentes de los catalizadores sólidos, se introdujo la cantidad deseada de catalizador previamente tamizado (600-425 μm) en una cesta de malla de acero inoxidable (AISI 316) con una apertura nominal de 103 μm (Goodfellow). El catalizador se mantuvo durante una hora en contacto con la cantidad de agua y furfural necesaria para la reacción. Una vez transcurrido este tiempo, la cesta se retiró y se añadió acetona, dando así comienzo la reacción.

En el capítulo 8, para realizar las medidas de reutilización se empleó un catalizador como el descrito en el apartado 3.2.2, es decir, un reactor de vidrio de *ca.* 15 mL con tapón roscado de teflón (Ace Pressure Tube). Este reactor puede ser acomodado en el interior de una centrifuga, facilitando de este modo la separación del catalizador de la mezcla de reacción y por lo tanto su reutilización. En este caso se emplearon las mismas proporciones en un volumen total de 5 mL y se siguió el mismo método de análisis anteriormente explicado. La diferencia es que se sustituye la etapa de filtrado y lavado del catalizador por la centrifugación. El catalizador recuperado se

sometió a etapas de lavado-centrifugación con agua y metanol para lavar los productos adheridos y evitar errores en los sucesivos ciclos.

3.2.3.2. Reactor de mezcla perfecta a presión

El equipo de reacción empleado en los estudios de reutilización de los catalizadores, así como para medidas a presión, fue un reactor Autoclave Bolted Closure de 500 mL de Autoclave Engineers, equipado con un agitador magnético MagneDrive (Figura 3.2).

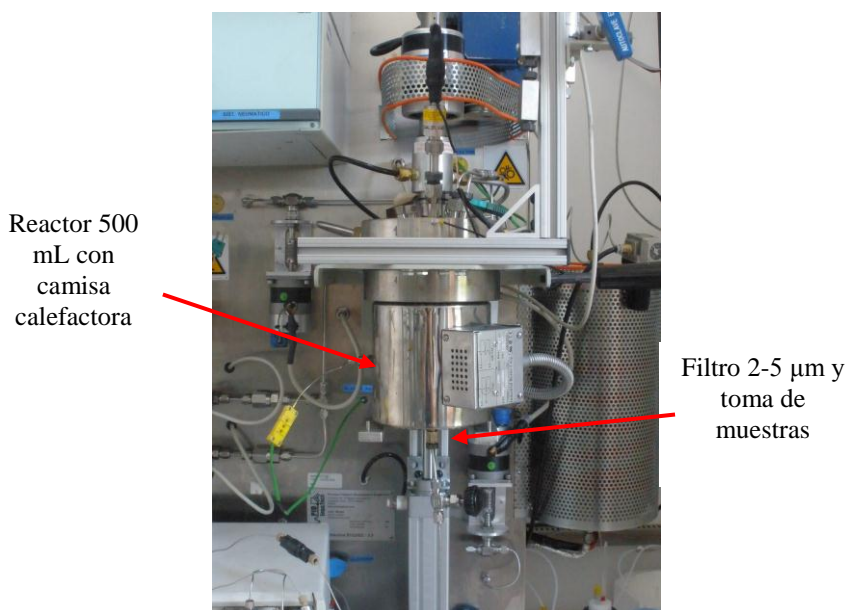


Figura 3.2. Reactor Autoclave Bolted Closure.

La elección de este reactor se basa en el hecho de que permite la toma de muestras sin pérdidas de catalizador, siendo de este modo fácilmente reutilizado sin pérdidas. El control de temperatura se realizó con una camisa calefactora controlada termostáticamente. En el fondo del reactor existe un filtro de acero inoxidable de 2-5 µm que permite la toma de muestras sin perder catalizador sólido. El reactor se purgó

con nitrógeno y se cargó con la mezcla de reacción y el catalizador. Se calentó sin agitación hasta la temperatura deseada y a tiempo cero se inició la agitación. Se tomaron muestras cada 30 minutos, siendo analizadas como en el caso anterior. Una vez terminada la reacción se sacó el líquido a la temperatura de reacción manteniendo el catalizador en el reactor para su reutilización. El catalizador se almacenó en inerte hasta el siguiente uso.

3.3. Técnicas de caracterización de los sólidos

En este apartado se describen las diferentes técnicas de caracterización que se han utilizado para obtener información acerca de las propiedades de los catalizadores sólidos preparados. El objetivo del análisis consiste en completar la información sobre los sólidos, con objeto de explicar su comportamiento catalítico y poder establecer relaciones estructura-actividad. En primer lugar se explica a qué muestras se aplicó la técnica para a continuación hacer una breve descripción del fundamento teórico, si se considera oportuno. Finalmente se describe el equipo y el procedimiento experimental seguido para la obtención de los datos, incluyendo el pretratamiento realizado si es el caso. En la Tabla 3.2 se recoge un resumen de las técnicas utilizadas y la información proporcionada por cada una de ellas. Se ha preferido mantener la nomenclatura correspondiente a las siglas inglesas, puesto que son más conocidas.

Tabla 3.2. Resumen de las técnicas de caracterización empleadas.

Técnica de caracterización	Tipo de caracterización	Información proporcionada
Análisis elemental por espectrometría de masas con plasma acoplado (ICP-MS)	Análisis químico	Composición
Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)		Composición
Análisis químico elemental (microanálisis)		Composición
Isotermas de adsorción de N ₂	Textural	Área superficial, diámetro y volumen de poro
Difracción de rayos X (XRD)	Estructural	Fases cristalinas
Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial (TGA-DTA)		Cambio de peso y transformación de fase (endo/exo)
Análisis de los gases emitidos por espectrometría de masas (EGA-MS)		Gases desprendidos, descomposición de precursores
Microscopia electrónica de transmisión (TEM)		Fases cristalinas y composición
Espectroscopia Raman		Especies presentes en el catalizador
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Superficial	Análisis cuali y semicuantitativo de los átomos superficiales
Espectroscopia Infrarroja por reflectancia difusa (DRIFTS)		Acidez gracias a la adsorción de moléculas sonda.

3.3.1. Análisis químico elemental

3.3.1.1. Espectrometría de masas con plasma acoplado (ICP-MS)

El análisis elemental por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) se utilizó para analizar la composición másica de los catalizadores preparados.

La espectrometría de masas con plasma es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde los mg/L hasta los ng/L, este límite de detección de unas pocas ppb-ppt hace que la técnica sea ideal para el análisis de trazas para la mayoría de los elementos. El fundamento teórico de la técnica se basa en la ionización, separación y detección de estas especies [119]. La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Ar. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados.

El análisis químico de las muestras se llevó a cabo en un ICP-MS Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex equipado con autosampler AS 91. Las muestras fueron solubilizadas con HCl y HNO₃ y digeridas en un horno microondas de alta presión Milestone ETHOS PLUS.

3.3.1.2. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)

La técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TXRF) se empleó para analizar la composición de los catalizadores basados en sílice y polímeros orgánicos (capítulo 5), ya que el silicio no se detecta mediante la técnica anterior de ICP-MS.

Se basa, en líneas generales, en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de

rayos X. Los átomos presentes en la muestra analizada son excitados de modo que los electrones de las capas internas son arrancados o promocionados a niveles de energía superiores. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos electrónicos que quedan libres, de modo que la energía asociada a dichas transiciones se re-emiten en forma de fotones. A estas emisiones se las conoce como emisiones de fluorescencia o radiación secundaria y presentan unas energías características del átomo que las genera y una intensidad que depende directamente de la concentración de dicho átomo en la muestra. El resultado es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identifican los elementos presentes (Análisis Cualitativo), integrando cada uno de los perfiles elementales se obtienen sus proporciones másicas y añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se obtiene la cuantificación de dichos elementos (Análisis Cuantitativo). La TXRF es capaz de analizar cualitativa y cuantitativamente 75 elementos comprendidos entre el Si ($Z=14$) y el U ($Z=92$) tanto a nivel de mayoritarios (wt.%) como de elementos traza (ppb) dentro de un rango dinámico de 10^5 .

Los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro Atomika 8030C FEI (Cameca, Alemania) equipado con un tubo de rayos X dual Mo/W operando a 3 kW y un monocromador multicapa. El detector de Si(Li) empleado posee un área activa de 80 mm^2 y una resolución de 150 eV a 5.9 keV (Mn $K\alpha$). Para el estudio cuantitativo se emplearon las líneas espectrales $K\alpha$ del Si y S.

3.3.1.3. Análisis elemental (microanálisis)

Esta técnica fue empleada para analizar la composición de los catalizadores basados en sílice y ácido poliestirensulfónico (APES), ya que las técnicas anteriores no permiten la cuantificación del carbono presente.

El microanálisis se basa en la oxidación total de la muestra por una combustión instantánea y completa que transforma la muestra en productos de combustión (CO_2 ,

H₂O, N₂ y SO₂) que mediante un gas portador (Helio) son arrastrados hasta unos sensores individuales y selectivos para CO₂, H₂O y SO₂ por celdas de infrarrojos que aseguran una medición libre de interferencias y rápida, al realizarse al mismo tiempo que se está produciendo la combustión. Estos gases, posteriormente, son eliminados para poder medir el Nitrógeno por termoconductividad diferencial. Sus principales aplicaciones son la determinación porcentual de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de gran variedad de compuestos tanto orgánicos, inorgánicos, farmacéuticos, plásticos, productos agrícolas, suelos, etc. independientemente de su estado de agregación (sólidas, líquidas o viscosas). Mediante esta determinación se contribuye a la confirmación de la estructura de un compuesto, además de ser un criterio de pureza.

Para realizar los análisis se empleó un Analizador Elemental LECO CHNS-932.

3.3.2. Caracterización textural: Isotermas de Adsorción de N₂

Esta técnica se empleó en la caracterización de los diferentes catalizadores preparados en el presente trabajo, aportando información sobre el área específica y tamaño de poro de los mismos.

El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa de un catalizador sólido se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). Se representa el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de catalizador frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del N₂ a 77 K. El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da información acerca de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller) [120].

Las isotermas de adsorción se realizaron en un equipo TRISTAR 3000 de Micromeritics. Las muestras se desgaseificaron previamente a 393 K durante 12 h en un sistema de vacío para la eliminación de contaminantes gaseosos y/o líquidos

físicamente adsorbidos en poros y superficie externa. Para la adquisición y el análisis de los datos se emplearon las aplicaciones ASAP 2010 y Tristar 3000 respectivamente.

3.3.3. Caracterización estructural

3.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis por difracción de rayos X se aplicó a los catalizadores, tanto en su forma de precursores como en los calcinados para determinar sus fases cristalinas.

La técnica de difracción de rayos X está basada en el efecto de difracción de los rayos incidentes que poseen las sustancias cristalinas. Los átomos actúan como redes de difracción tridimensionales de rayos incidentes monocromáticos cuando la longitud de onda es del orden de la distancia entre átomos. En estas condiciones cada sustancia produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación. El fundamento teórico de la técnica se basa en la Ley de Bragg ($n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$) [121].

El equipo empleado en los análisis es un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro PANalytical, con una rendija automática y un filtro de níquel. La fuente de rayos X es de Cu-K α ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha_1} = 0,15406$ nm y $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha_2} = 0,154443$ nm, con una relación K α_1 /K α_2 de 0,5. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 15° y 80°, paso de 0,02° y tiempo de acumulación de 1 segundo. Posteriormente, los difractogramas fueron analizados empleando el programa X'Pert HighScore Plus.

3.3.3.2. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/TDA)

Los análisis termogravimétricos se realizaron en los precursores de los catalizadores preparados para estudiar su estabilidad térmica.

La técnica de **análisis termogravimétrico** estudia la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura [122]. El procedimiento consiste en colocar la muestra en un platillo de una microbalanza que se introduce a su vez en un horno de alta precisión. El estudio se lleva a cabo en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. Mientras se aumenta la temperatura, se registra la variación del peso. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851 en atmósfera de nitrógeno y con una rampa de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

La técnica de **análisis térmico diferencial** consiste en la detección de los cambios de la capacidad calorífica asociados con las transiciones de fase y reacciones que experimenta la muestra al ser calentada [123]. Esta detección se realiza comparando la temperatura de la muestra con la de un material inerte utilizado como referencia, normalmente alúmina, mientras ambos son calentados a la misma velocidad en un mismo horno. Así se obtienen los datos de la variación de temperatura de las dos muestras (ΔT) para cada temperatura de referencia (T_R). El análisis térmico diferencial se realizó simultáneamente con el análisis termogravimétrico en el equipo antes descrito.

3.3.3.3. Análisis de los gases emitidos por espectrometría de masas (EGA-MS)

Al igual que en el caso anterior esta técnica se empleó para analizar los precursores de los catalizadores preparados en el bloque de trabajo 2. Adicionalmente, se empleó para el estudio de los catalizadores usados en reacción.

El EGA-MS se basa en el análisis mediante espectrometría de masas de los gases que se desprenden de una muestra en función de la temperatura. Cada compuesto tiene un patrón de descomposición, para una atmósfera de tratamiento determinada, que puede utilizarse para relacionarlo con las masas desprendidas y detectadas en el equipo.

Para la realización de los análisis se tomaron 25 mg de muestra seleccionando las partículas de tamaño comprendido entre 0,425-0,500 mm y se colocaron en un reactor

de cuarzo en forma de U conectado con un espectrómetro de masas cuadrupolar (BALTZER Prisma QMS 200) que se empleó como analizador (software BALTZER Quadstar™ 422). Se realizó el análisis de los gases desprendidos al hacer pasar sobre la muestra una corriente de $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de mezcla argón/oxígeno (20% oxígeno). La rampa de calentamiento utilizada fue de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. La presión en la cámara del espectrómetro de masas fue de alrededor de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. La señal $m/z = 40$ procedente del Ar se empleó para relativizar las intensidades de los diferentes fragmentos m/z .

3.3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión fue empleada para el estudio de la morfología y composición de los catalizadores frescos basados en óxidos mixtos magnesio zirconio (bloque de resultados 2).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica muy útil para la investigación de la topografía de superficies, determinación directa de formas, distribución de tamaños y localización de componentes específicos, como es el caso de diferentes fases presentes en un sólido. La técnica permite realizar dicha caracterización a una escala nanométrica superior al umbral inferior de utilización de difracción de rayos X ($> 5 \text{ nm}$). El fundamento de la técnica consiste en acelerar un haz monocinético de electrones (200-400 kV), que se colima, enfoca y maneja por lentes electromagnéticas. El haz se hace pasar a través de la muestra delgada de 0,1 a 0,5 micras de espesor. En la superficie de la muestra de salida de los electrones, están presentes, además del haz transmitido, varios haces difractados. Estos pueden enfocarse por la lente objetivo bien en el plano focal trasero de ésta o en su plano imagen, dando lugar a un diagrama de difracción de electrones o a una imagen del material, respectivamente.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron obtenidas con un microscopio JEOL 2100F operando con un voltaje de aceleración de

200 kV. Para la preparación de las muestras, primeramente se suspendieron los catalizadores en acetona y se sometieron a ultrasonidos durante 15 min para desagregar las partículas. Se emplearon unas rejillas de cobre soportada sobre carbono (Electron Microscopy Sciences). Las rejillas se empaparon con dos gotas de esta disolución, y se dejaron secar toda la noche antes de su uso en el microscopio. También se empleó espectrometría dispersiva de rayos X (EDS) para analizar la composición de las muestras. La señal de EDS se registró simultáneamente. Las líneas de energía a 1,254 y 15,775 keV fueron usadas para cuantificación, correspondientes a las radiaciones $K\alpha_1$ del Mg y Zr respectivamente.

3.3.3.5. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no cuantitativa que se empleó para caracterizar la composición de los catalizadores basados en sílice y ácido poliestirensulfónico (APES), ya que permite el estudio de la estructura del polímero.

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una fuente de radiación monocromática (láser). Así pues, se produce una interacción entre la radiación incidente y la molécula de estudio que da lugar a una excitación de la misma. Durante la relajación, la molécula puede liberar la misma cantidad de energía y volver al estado energético inicial (dispersión elástica o de Rayleigh) o una cantidad diferente (dispersión inelástica o Raman) [124]. La probabilidad del fenómeno Raman es muy baja, tan solo una en un millón. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado (disminuye la frecuencia de la radiación) y se denomina Stokes. En el caso contrario, la dispersión Raman se denomina anti-Stokes. A temperaturas moderadas las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes, por lo que son estas las que se emplean para los estudios Raman. El espectro Raman mide frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Esta diferencia no depende de la longitud de onda de la línea excitante. Esta longitud afecta modificando la intensidad de la señal y en algunos

casos produciendo fluorescencia que impide la detección de la señal Raman. Es por ello que es necesario realizar un estudio previo para determinar las condiciones óptimas de funcionamiento.

Los espectros fueron medidos en un espectrómetro de Renishaw in Via equipado con un haz láser emitiendo a 785 nm y 15 mW de potencia (5% de 300 mW). Los fotones dispersados por la muestra son filtrados en un monocromador de 1200 líneas/mm para eliminar la dispersión elástica, y recogidos en una cámara de CCD. La resolución espectral es de 1 cm^{-1} y la adquisición de los espectros fue de 5 acumulaciones de 5 segundos cada con un objetivo de 100x.

3.3.4. Caracterización superficial

3.3.4.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante esta técnica se analizaron los catalizadores sólidos básicos basados en óxidos de magnesio y zirconio (bloque de resultados 2) activados para reacción.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se basa en el efecto fotoelectrónico, que consiste en la emisión de electrones procedentes de los niveles internos de los átomos que se produce cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X monoenergético de alta energía ($h\nu$). Cuando la energía del fotón excede la energía de ligadura del electrón excitado, este se emitirá con una cierta energía cinética, que debe cumplir la ecuación del efecto fotoelectrónico.

$$E_c = h\nu - E_b - \Phi$$

Donde E_c es la energía cinética del electrón emitido, $h\nu$ la energía de excitación, E_b la energía de ligadura del electrón excitado y Φ la función de trabajo del espectrómetro.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la

energía de ligadura de los mismos. Cada elemento se identifica por una energía de ligadura, aunque la información más importante se basa en que se puede obtener información sobre el entorno químico del átomo (estado de oxidación y coordinación) a partir de pequeñas variaciones de la misma. También pueden llevarse a cabo medidas cuantitativas ya que la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra. Esta técnica es **superficial**, ya que solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y llegar al detector [124].

Un problema específico del análisis de catalizadores no metálicos es el efecto de carga positiva de la muestra como resultado de la emisión continua de electrones y el desplazamiento a energías de ligadura mayores. Este efecto puede resolverse con el uso de un patrón interno si se supone que este desplazamiento es homogéneo en toda la muestra. Así, es habitual tomar como energía de ligadura de referencia la de los electrones 1s del carbono (284,6 eV) que se encuentran presentes en todas las muestras como consecuencia de la contaminación de hidrocarburos ambientales adsorbidos.

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se realizaron en un espectrómetro VG ESCALAB 200R (Fisons). Está equipado con un analizador semiesférico y cinco detectores tipo channeltron. Dispone de una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo, Mg-K α ($h\nu=1253,6$ eV) y Al-K α ($h\nu=1486,6$ eV) que opera a 12kV y 10 mA. La presión de trabajo en la cámara es inferior a $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Para evitar el contacto con la atmósfera, los sólidos se calcinaron en flujo de aire y argón tras lo cual fueron sumergidos en isooctano evitando cualquier contacto con el aire ambiente. El isooctano protege el catalizador de la hidratación y de la carbonatación debidas al H₂O y CO₂ atmosféricos. Para hacer los análisis se tomó una muestra de la mezcla catalizador-isooctano y rápidamente se transfirió a un portamuestras de acero inoxidable que posee un hueco en forma de cilindro (8 mm de diámetro y 1 mm de altura). Mediante un disco de teflón la muestra se somete a presión a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea. Además, esto evita el arrastre de material en la etapa de desgasificación. Posteriormente el portamuestras se introdujo en la cámara de

pretratamientos, donde se realizó la desgasificación previa de la muestra, eliminándose el isoocatano que empapaba los poros de la misma. Una vez alcanzado un alto vacío en la cámara de pretratamiento se transfirió la muestra a la cámara de análisis.

Las intensidades de los picos se evaluaron mediante el cálculo de la integral de cada pico después de suavizar y ajustar la curva experimental resultante a una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas de proporción variable. Los valores del factor de sensibilidad atómica se tomaron de Wagner et al. [125].

3.3.4.2. Espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (DRIFTS)

La técnica DRIFT se empleó junto con la adsorción de moléculas sonda para estimar la acidez de los catalizadores sólidos ácidos VPO (capítulo 4).

El principio teórico de la técnica de espectroscopia infrarroja (IR) es la interacción de la muestra con radiación infrarroja incidente, que origina una transición entre niveles vibracionales de las moléculas de la muestra. Así, el espectro infrarrojo consiste en una representación gráfica de la intensidad de la radiación infrarroja medida en el detector en función de la longitud de onda, o más comúnmente, el número de onda ($\nu = c / \lambda = c \cdot \omega$, siendo ν la frecuencia, c la velocidad de la luz, λ la longitud de onda y ω el número de onda). Se utiliza el método con transformada de Fourier que minimiza el tiempo de adquisición, a la vez que el interferómetro disminuye la relación señal/ruido.

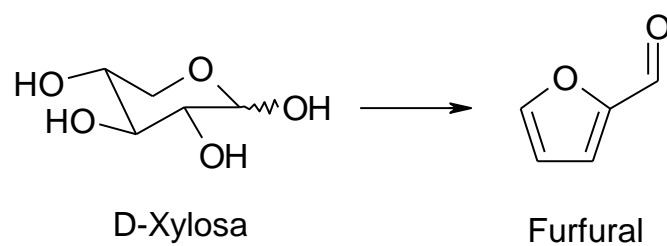
El método de reflectancia difusa (Diffuse Reflectance IR Fourier Transform Spectroscopy DRIFTS) se basa en la medida de la radiación dispersada en todas las direcciones por las partículas de polvo orientadas al azar. Esta radiación se dirige al detector mediante un espejo elipsoidal [124]. La principal ventaja de esta técnica reside en la simplificación en la preparación de las muestras y la posibilidad de realizar tratamientos en flujo. El espectro producido por la reflectancia difusa no muestra una correlación directa entre la intensidad de las bandas y la concentración, ya que lo

primero depende del camino óptico recorrido por la radiación. Por lo tanto, para experimentos cuantitativos se emplea la función de Kubelka-Munk:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

Donde $f(R_{\infty})$ es el espectro corregido y R_{∞} es la relación entre el espectro de la muestra y la del compuesto de referencia (KBr o KCl). k es el coeficiente de absorción molar de la muestra y s es el coeficiente de dispersión.

Los espectros DRIFTS fueron obtenidos con un espectrómetro FTIR Nicolet 5700 equipado con una cámara de reflectancia difusa *in situ* y un detector de alta sensibilidad MCT-A. Todos los espectros fueron registrados con una resolución de 4 cm^{-1} con una acumulación de 256 barridos y presentados en unidades de Kubelka-Munk. Las muestras finamente divididas fueron colocadas en el portamuestras y pretratadas en corriente de Ar (50 mL/min) a 423 K durante 60 minutos para eliminar el agua fisisorbida. Una vez enfriada la muestra a 303 K, se pasó una corriente de NH_3 (50 mL/min, 900 ppm en Ar) durante 30 min y se dejó pasar a través del catalizador otros 30 min a diferentes temperaturas: 303 K, 373 K, 473 K, 573 K y 673 K. Se tomaron blancos del catalizador a cada temperatura y se representó la diferencia debida a la presencia del NH_3 .



BLOQUE DE RESULTADOS 1:
DESHIDRATACIÓN DE XILOSA

4. CHAPTER 4: XYLOSE DEHYDRATION TO FURFURAL USING VANADYL PHOSPHATES^a

^a **I. Sádaba**, S. Lima, A. A. Valente, M. L. Granados. Catalytic dehydration of xylose to furfural: vanadyl pyrophosphate as source of active soluble species. *Carbohydrate Research*, in press.

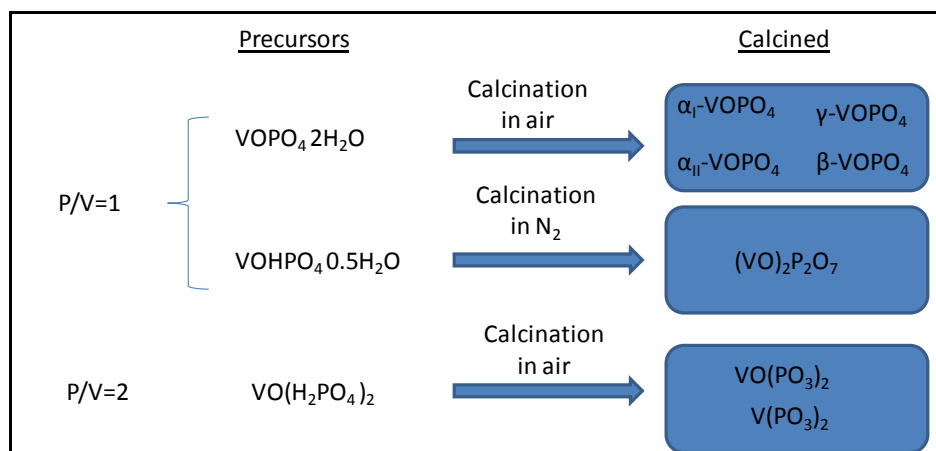
Outline

4.1. Introduction.....	83
4.2. Experimental details	85
4.2.1. Preparation of the catalysts	85
4.2.2. Catalytic reactions.....	87
4.3. Characterization and catalytic activity of the precursors	88
4.4. Characterization and catalytic activity of the calcined catalysts.....	90
4.5. Catalyst recycling and assessment of the homo/heterogeneous nature of the catalytic reaction.....	98
4.6. Conclusions	102

4.1. Introduction

The catalytic dehydration of sugars is a key step in the exploitation of the biomass. Several heterogeneous catalysts have been studied in this reaction: microporous zeolite-type solids [44, 46-48], micro-mesoporous silica-supported acids [52-54], Keggin-type heteropolyacids [57], titanates and niobates [58] and metal oxides [59]. In general, the reported heterogeneous catalytic processes operate in batch mode and a biphasic solvent mixture is used to enhance selectivity towards furfural. Carlini et al. obtained very good results using vanadium phosphate oxides (hereinafter referred as VPO) in a similar reaction, the dehydration of fructose to form 5-hydroxymethyl-furfural (HMF) [62], using solely water as solvent. Recently, Wang et al. used different types of VPO as dehydration acid catalysts in the production of acrolein from glycerol [126, 127].

To the best of our knowledge, **VPO catalysts** have not been investigated in the dehydration of xylose into furfural. Among the different types of VPO phases that have been described [128], one can differentiate two groups: the as-prepared solids and the calcined ones. The crystalline structure and the surface morphology is dependent upon the preparation method of the precursor [129] and the calcination conditions (time, atmosphere) [127, 130]. Among the precursors the most common phases are those with a molar ratio $P/V=1$, vanadyl phosphate dihydrate ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and vanadyl hydrogen phosphate hemihydrate ($\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). When $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ is calcined in the proper conditions, it undergoes a topotactic dehydration to form the vanadyl pyrophosphate $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, which is the typical industrial catalysis for the production of maleic anhydride from n-butane [128]. The thermal treatment of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ leads to different anhydrous phases like $\alpha_{\text{I}}\text{-VOPO}_4$, $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$, $\beta\text{-VOPO}_4$ and $\gamma\text{-VOPO}_4$ among others [128]. Scheme 4.1 summarizes the different phases obtained via calcination of the precursors under specific conditions.

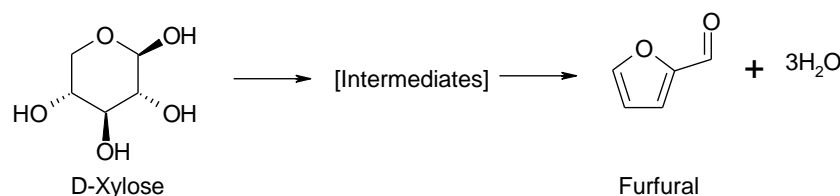


Scheme 4.1. Different VPO phases.

These materials have been widely studied as a redox catalyst in the gas phase selective oxidation of hydrocarbons, especially alkanes [131, 132]. VPO solids also have **acidic properties** [130, 133]. Kamiya *et al.* investigated the type of acidity by TPD of 3,5- and 2,6-dimethylpyridine and reported that the pyrophosphate phase presents both Brønsted and Lewis sites, and the acidic properties depended on the preparation method [134]. Also recently, Wang *et al.* used different types of vanadium oxides as a solid acid dehydrating catalyst in the production of acrolein from glycerol [126] [127]. They selected the precursor VOHPO₄·0.5H₂O as the most appropriate catalyst, and also suggested that the thermal treatment of this solid generates strong adsorption sites, usually acid sites.

The above examples suggest the unexplored potential of VPO as solid acid catalysts and the possibility of using them in other reactions demanding acid sites. We have explored different VPO phases with different V/P atom ratios in the dehydration reaction of xylose to furfural (Scheme 4.2). Besides the activity and selectivity properties, we have paid specific attention to the catalyst reusability issue and carefully investigated the homo/heterogeneous nature of the catalytic reaction. These are key factors when evaluating the sustainable use of a solid as a green catalyst. And, the

possibility of recycling these kinds of solid acids applied in the dehydration of fructose to HMF was not explored [62].



Scheme 4.2. Simplified reaction scheme of the dehydration of xylose to furfural.

4.2. Experimental details

A complete explanation of the experimental details used in this section is given here in order to simplify the comprehension. First, the preparation method of the catalysts is detailed. Next, since the configuration of the experimental analysis varies from those explained in the previous chapter, a full description of the method employed is provided.

4.2.1. Preparation of the catalysts

Vanadyl phosphate dihydrate (VOPO₄·2H₂O, denoted VP1-*p*) was synthesized in water according to the procedure described by Johnson *et al.* [135]. Vanadium (V) pentoxide, V₂O₅ (5.0 g, 99.6% from Aldrich) was mixed with aqueous 85% *ortho*-phosphoric acid (30.0 mL, from Sigma-Aldrich) and deionized H₂O (120 mL). The mixture was refluxed while stirring for 24 h and a homogeneous yellow precipitate was obtained. The resulting precipitate was separated by filtration, and washed with hot distilled water (100 mL) and acetone (100 mL) [136]. The solid was dried at 383 K in an oven overnight, obtaining a greenish yellow powder.

Vanadyl hydrogen phosphate hemihydrate ($\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, denoted VP2-*p*) was prepared by suspending V_2O_5 (15 g) in 90 mL of isobutyl alcohol (99%, Sigma-Aldrich) and 60 mL of benzyl alcohol (99%, Sigma-Aldrich). The suspension was stirred continuously under reflux for 3 h, cooled to room temperature, and then *o*- H_3PO_4 (16.2 g, 99% from Sigma-Aldrich) was added. The slurry was heated under reflux with constant stirring for 2 h, cooled, filtered, washed with isobutyl alcohol, and the obtained gray-blue powder was dried at 383 K overnight [137].

The precursor $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (denoted VP3-*p*) was synthesized adapting the method proposed by Hannour et al. [138]. V_2O_5 (18 g), H_3PO_4 (58 g) and water (400 ml) were mixed and heated in the presence of an excess of oxalic acid (10.1 g) at 363 K for 48 h. The resulting blue solution was placed in a crystallizer and evaporated overnight. The solid thus obtained was powdered, washed with acetone and dried.

Different **calcination procedures** were applied to the VP1-*p*, VP2-*p* and VP3-*p* precursors. The calcinations were conducted under static air in a muffle furnace or in N_2 flow. The calcination conditions are summarized in Table 4.1. Following the procedure by Zhu et al. [133], VP1-*c* was prepared by calcination of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VP1-*p*), at 1023 K for 16 h under air atmosphere to fully dehydrate the precursor. With the aim of preparing vanadyl pyrophosphate ($(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$), 0.5 g of VP2-*p* powder were placed in a Pyrex glass tube (inside diameter 20 mm) and heated at 823 K (10 K min^{-1}) in N_2 flow (60 mL min^{-1}) during 2 h to give a solid denoted VP2-550-2h [139]. Since VP2-550-2h was found to be the best catalytic system, the influence of different calcination temperatures and duration was also studied. These samples are denoted VP2-X-Yh, where X refers to the calcination temperature ($^\circ\text{C}$) and Y to the calcination time (h). $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (VP3-*p*) was calcined at 773 K in N_2 flow (same conditions as for VP2) during 16 h to obtain a solid denoted VP3-*c* ($\text{VO}(\text{PO}_3)_2$) [140].

Table 4.1. Synthetic conditions and physical properties of the prepared VPO solids.

Sample	Crystalline Phase	Precursor/ Calcination conditions	Color	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)
VP1- <i>p</i>	VOPO ₄ ·2H ₂ O ^b	-	Green	0.3
VP2- <i>p</i>	VOHPO ₄ ·0.5H ₂ O	-	Blue-gray	36.2
VP3- <i>p</i>	VO(H ₂ PO ₄) ₂	-	Turquoise	0.2
VP1- <i>c</i>	γ-VOPO ₄	VP1/1023 K, 16 h, air	Yellow	5.1
VP2-550-2h	(VO) ₂ P ₂ O ₇ ^c	VP2/823 K, 2 h, N ₂	Dark brown	37.2
VP3- <i>c</i>	VO(PO ₃) ₂ ^d	VP3/773 K, 16 h, N ₂	Turquoise	-

^a Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area.^b Contains (VO)(VO₂)₂H₄(PO₄)₂(P₂O₇)_{0.5}·H₂O.^c Contains VO(H₂PO₄)₂ impurity.^d Contains V(PO₃)₃ impurity.

4.2.2. Catalytic reactions

Batch catalytic experiments were performed in glass micro-reactors equipped with magnetic stirring bars. Reactors were always purged with nitrogen before the experiments. In a typical procedure, 30 mg of D-xylose (SigmaUltra, >99%), 20 mg of catalyst and H₂O (0.3 mL, Milli-Q) and toluene (0.7 mL, Chromasolv Plus, >99.9%) were poured into the reactor. The reaction mixture was heated with a thermostatically controlled oil bath and stirred magnetically at 800 rpm. Zero time was taken when the micro-reactor was immersed in the oil bath. In the recycling tests, the catalyst were separated from the reaction mixture by centrifugation at the selected times, washed and sonicated for 5 min in water, methanol and acetone, dried at 323 K overnight (denoted W-treatment) and, for comparison, the washed solid was subsequently calcined at 673 K (heating rate 10 K·min⁻¹) for 2 hours (denoted WC-treatment). The analysis of D-xylose and furfural in the aqueous phase were quantitatively determined using an HPLC equipped with a Knauer K-1001 HPLC pump and a PL Hi-Plex H 300 × 7.7

(i.d.) mm ion-exchange column (Polymer Laboratories Ltd., UK) coupled to a Knauer K-2401 differential refractive index detector (for xylose) and a Knauer K-2600 UV detector (280 nm, for furfural). The mobile phase was water acidified to pH 3.05 with H_2SO_4 . The flow rate was $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ and the column temperature was maintained at 338 K. The furfural present in the organic phase was quantified with a Gilson 306 HPLC pump and a Spherisorb ODS S10 C18 column, coupled to a Gilson 118 UV/Vis detector (280 nm). The mobile phase consisted of 40% v/v methanol in water (flow rate $0.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). The experimental error in these values is estimated to *ca.* 5%.

4.3. Characterization and catalytic activity of the precursors

Three different VPO precursors (VP1-*p*, VP2-*p* and VP3-*p*) were prepared according to procedures described in the experimental section, and we applied different calcination methods to obtain the corresponding calcined samples (VP1-*c*, VP2-550-2h and VP3-*c*). In Figure 4.1, the powder XRD pattern of VP1-*p* shows a well-crystallized dihydrate phase $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1, PDF Reference code 01-084-0111) containing $(\text{VO})(\text{VO}_2)_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF Reference code 00-047-0967) as an impurity. The VP2-*p* solid consists of the hemihydrate phase $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2, PDF Reference code 00-038-0291), and the VP3-*p* pattern is assigned to the tetragonal $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ phase (3, PDF Reference code 00-047-0953).

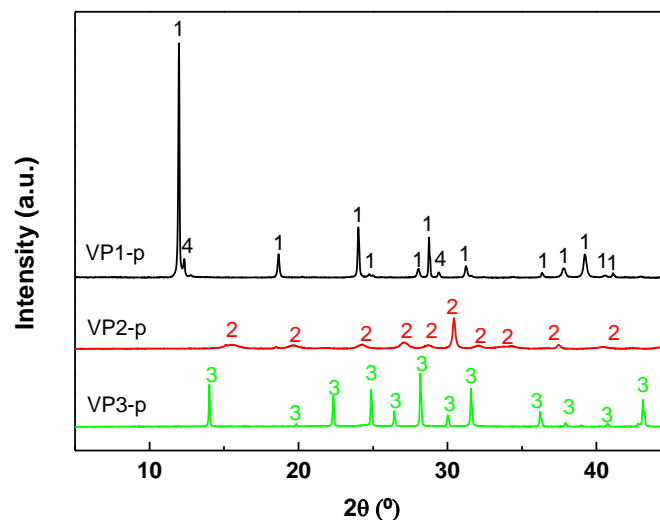


Figure 4.1 Powder X-ray diffraction patterns of the precursors. The data labels correspond to the following crystalline phases: 1 - $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 - $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 3 - $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 4 - $(\text{VO})(\text{VO}_2)_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Table 4.1 shows some characteristics of the catalysts. The color of the solids is indicative of the oxidation state of the vanadium (blue and yellow is characteristic of V^{4+} and V^{5+} ions, respectively). In general, the BET specific surface areas of the samples are quite low with the exception of the samples VP2-*p* and VP2-550-2h (*ca.* $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). These results are in agreement with the literature data [131, 134, 141].

The reaction of xylose was investigated using the VPO precursors as catalysts. Carlini and coworkers reported interesting results when using modified vanadyl phosphate dihydrate ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as catalyst in the dehydration of fructose to HMF, at 353 K, using solely water as solvent [62]: 79% HMF selectivity at 50% conversion within 1 h of reaction. When VP1-*p* ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was tested as catalyst, under these conditions, but using xylose as substrate, no reaction occurred. Possibly, more demanding acid conditions are required for the dehydration of xylose (aldose, pentose) than those for fructose (ketose, hexose). Moreover VP1-*p* was completely soluble in the reaction medium. In the cases of VP2-*p* and VP3-*p*, the final solutions turned very

colored, indicating extensive solubilization of metal species. The reaction of xylose in the presence of the precursor VP2-*p*, at 443 K (using a biphasic water-toluene solvent system, which is favorable for enhancing furfural selectivity, as discussed ahead), was quite fast and high values of xylose conversion were reached very rapidly (100% in less than 2 h), albeit the selectivity towards furfural was always less than 50% (Figure 4.5, pag 97). The VP3-*p* precursor was poorly active in this reaction. In overall, the catalytic performances of the precursors were rather poor and can be discarded as catalysts for this reaction.

4.4. Characterization and catalytic activity of the calcined catalysts

The calcination of the VPO precursors (VP1-*p*, VP2-*p* and VP3-*p*) under appropriate conditions gave the solids VP1-*c*, VP2-550-2h and VP3-*c*, respectively. As it can be observed in Figure 4.2, solid VP1-*c* consists of a monoclinic γ -VOPO₄ phase, according to Bordes [128] (1, PDF Reference code 00-047-0950). Although the applied calcination treatment was similar to that reported previously by Zhu et al. [133] to obtain tetragonal α_{II} -VOPO₄, the latter phase was not detected in the case of VP1-*c*. The VP2-550-2h solid consists of an orthorhombic phase of vanadyl pyrophosphate (VO)₂P₂O₇ (2, PDF Reference code 00-041-0698) containing VO(H₂PO₄)₂ as a minor impurity (3, PDF Reference code 00-047-0953). The XRD pattern of this solid matched that reported by other authors using the same calcination conditions [127]. The calcination of VP3-*p* produced a well crystallized VO(PO₃)₂ phase (4, PDF Reference code 00-033-1433), containing V(PO₃)₃ as a minor impurity (5, PDF Reference code 00-033-1442).

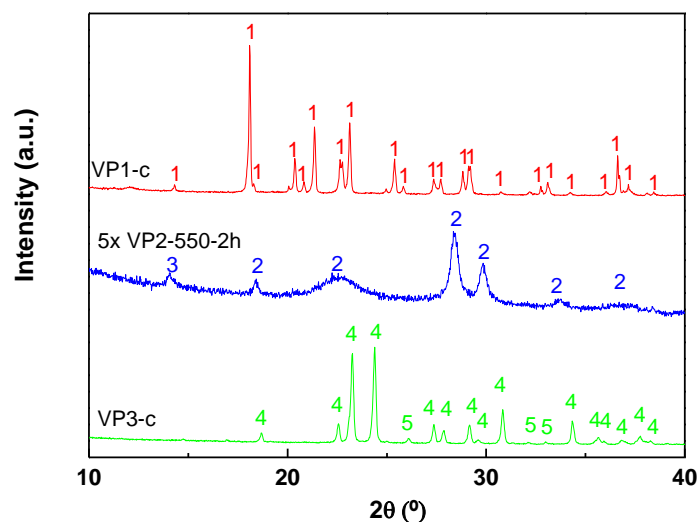


Figure 4.2. Powder X-ray diffraction patterns of the calcined solids. The data labels correspond to the following crystalline phases: 1 - γ - VOPO_4 , 2 - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, 3- $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 4 - $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$, 5 - $\text{V}(\text{PO}_3)_3$.

In general, the BET specific surface areas of the samples are quite low, and the highest value was obtained for VP2-550-2h (*ca.* $37 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), which is similar to that observed for its precursor VP2-*p* (Table 4.1).

Based on preliminary catalytic tests of the investigated materials (discussed ahead), the VP-2, which was apparently insoluble in the reaction medium, seemed a quite promising catalyst. Hence, the effect of the calcination conditions on the crystalline structure and the surface acid properties of VP-2 were further investigated. The calcination time and temperature of VP2-*p* caused structural modifications of the solids. The colors of the VP2-550-Yh samples are different: dark brown, gray and greenish for calcination time of 2, 8 and 16 h, respectively. For longer calcination time (16 h) new reflections appeared at *ca.* $15^\circ 2\theta$, assigned to the monoclinic phase of vanadyl pyrophosphate (2, PDF Reference code 01-085-2281), Figure 4.3. The crystallite size tends to increase slightly with increasing calcination time at 823 K (Table 4.2) and there is a concomitant narrowing of the peak at $2\theta=22.6^\circ$ and at 28.2° .

Apparently the crystallinity increases faster on the perpendicular direction of the (020) planes. Calcination at a higher temperature of 1023 K (N₂ atmosphere) resulted in less crystalline orthorhombic (VO)₂P₂O₇ phase and a new phase appeared as orthorhombic VPO₄, indicating the partial reduction of vanadium, under these conditions.

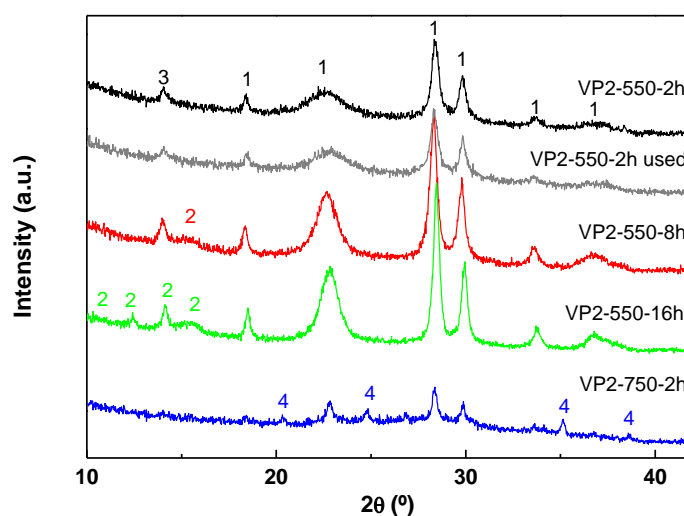


Figure 4.3. Powder XRD patterns of the vanadyl pyrophosphate materials prepared using different calcination temperatures and times and of VP2-550-2h after the catalytic reaction (VP2-550-2h used). 1 - orthorhombic (VO)₂P₂O₇, 2 - monoclinic (VO)₂P₂O₇, 3- VO(H₂PO₄)₂, 4- VPO₄.

Table 4.2. Crystallite size of the solids according to the Debye-Scherrer equation.

Catalyst	Crystallite size (nm)	
	020 ^a	204 ^b
VP2-550-2h	4.5	16.7
VP2-550-2h-used	4.9	16.2
VP2-550-8h	6.9	17.5
VP2-550-16h	8.2	21.7
VP2-750-2h	11.6	19.5

^a Crystallite sizes calculated using the full width at half-maximum of (020) reflection at *ca.* 22.6°.

^b Crystallite sizes calculated using the full width at half-maximum of (204) reflection at *ca.* 28.2°.

The effect of the calcination treatment on the acid properties of the VP2-derived catalysts was investigated by DRIFT analysis of NH_3 adsorbed on Lewis (LAS) and Brønsted (BAS) acid sites (bands appearing in the region 2000-1200 cm^{-1}). The NH_3 molecule chemisorbed on LAS displays a δ_{as} (H-N-H) band at *ca.* 1650 cm^{-1} , whereas NH_4^+ formed over BAS shows another band at *ca.* 1425 cm^{-1} , due to δ_{as} (H-N-H) [142-145]. A summary of these bands is shown in Table 4.3. According to the literature, the ratio of the absorption coefficients of the bands 1425 and 1650 cm^{-1} ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) is close to 7, which means that the band assigned to LAS is usually much weaker [146]. Busca et al. [147] assigned the BAS to surface P-OH groups and the LAS to V(IV) coordinatively unsaturated ions exposed on the surface.

Table 4.3. Ammonia band assignation on vanadium based solids (cm^{-1}).

References	Lewis	Brønsted
[144]	3350	
[145] [144]	3300 (ν_{as} N-H)	
[145] [144]	3250 (ν_{s} N-H)	
[143] [145]		3180 (ν_{as} N-H)
[144] [145]		3030-3048 (ν_{s} N-H)
[145]	2960 ($2\delta_{\text{as}}$ H-N-H)	
[144] [143] [145]		2800 ($2\delta_{\text{as}}$ H-N-H)
[144]		1680
[144]	1610 (δ_{as} H-N-H)	
[144] [145] [142]		1424-1430 (δ_{as} H-N-H)
[144]	1250 (δ_{s} H-N-H)	

Figure 4.4 shows the δ_{as} (H-N-H) bands of NH_3 and NH_4^+ adsorbed on the catalysts VP2-550-2h and VP2-750-2h, after different outgassing temperatures. The most intense band was the one at 1425 cm^{-1} indicating that in these catalysts BAS predominate over LAS. The band assigned to the asymmetric deformation modes of chemisorbed NH_3 at *ca.* 1650 cm^{-1} was vaguely detected in the case of the VP2-550-

2h. This fact suggests that the activation temperature used in this experiment (423 K) was not high enough to dehydrate completely the chemisorbed water and form the LAS. Negative bands in the 3600-3500 cm^{-1} region (not shown) were due to the disappearance of the surface hydroxyl groups.

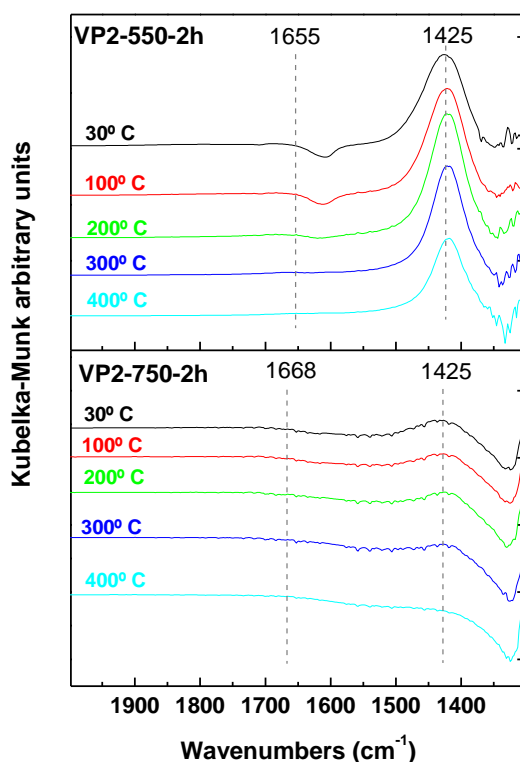


Figure 4.4. DRIFT spectra of the NH_3 adsorption over (top) VP2-550-2h and (bottom) VP2-750-2h for the indicated outgassing temperatures.

The band assigned to BAS becomes weaker with increasing outgassing temperature (Figure 4.4). In the case of VP2-550-2h, the presence of a strong band at 1425 cm^{-1} even after evacuation at 673 K, which was not observed for VP2-750-2h, indicates that the BAS of VP2-550-2h are stronger. Table 4.4 shows the integrated areas (IAs) of the band at 1425 cm^{-1} for the spectra given in Figure 4.4, and the results are also given for VP2-550-16h to investigate the effect of calcination time at 823 K on

the acid properties. The IAs of the bands of VP2-550-2h and VP2-550-16h samples were similar for all outgassing temperatures, suggesting that calcination time at 823 K did not affect significantly the acid properties. The VP2-750-2h sample possesses lower amount of acid sites (based on the lower values of IAs) than the VP2-550-Xh solids, which can be related to the comparatively lower crystallinity of this sample and/or to the presence of the VPO_4 impurity phase (Figure 4.3).

Table 4.4. Integrated area (IA) of the infrared band at 1425 cm^{-1} (assigned to BAS, Kubelka-Munk arbitrary units) as a function of outgassing temperature.

Temperature (K)	VP2-550-2h	VP2-550-16h	VP2-750-2h
303	1499	1376	989
373	1044	1170	715
473	675	590	271
573	539	585	252
673	519	437	-

The catalytic performance of the calcined solids was preliminary investigated using solely water as solvent (Table 4.5, entries 1, 4 and 6). For all materials, excluding VP3-*c*, the values of conversion after 4 h reaction, at 443 K, are quite high (70-80%), but the furfural yields are rather low (< 25%). The liquid phase obtained after the catalytic tests was colored for the VP1-*c* (color changed instantly) and VP3-*c* solids, indicating the dissolution of metal species. The same was not observed for VP2-*c*, which gave the highest furfural yield. Hence, the catalytic performance of VP2-*c* was investigated in more detail. Decreasing the reaction temperature from 443 K to 413 K leads to a considerable decrease in the conversion and furfural yield, which are even lower at 393 K (Table 4.5, entries 2 and 3).

Table 4.5. Catalytic properties of the different calcined catalysts^a.

Entry	Sample	Temperature (K)	Xylose conversion (%)	Furfural yield (%)	Furfural selectivity (%)
1	VP1-c	443	71	22	31
2	VP2-550-2h	393	21	7	33
3	VP2-550-2h	413	33	8	23
4	VP2-550-2h	443	80	24	29
5	VP2-550-2h ^b	443	91	53	58
6	VP3-c	443	13.4	3.8	28

^a Reaction conditions: 30 mg of xylose, substrate/catalyst mass ratio = 1.5, 1 mL H₂O, 4 h.

^b 1 mL water-toluene solvent mixture (3:7 volume ratio).

In order to improve the selectivity to furfural, toluene was used as a co-solvent (forming a biphasic solvent system) for extracting furfural from the aqueous phase. Since the catalysts' surface is polar (e.g. possess surface P-OH groups), the solid particles dispersed preferably in the aqueous-phase. Once furfural is formed and transferred into the organic phase its adsorption on the polar surface of the catalyst becomes less favorable than without the organic co-solvent, avoiding its degradation by the accessible acid sites. A comparison of the results in Table 4.5 (entries 4 and 5) for the reaction at 443 K in the presence of VP2-550-2h clearly show the beneficial effect of using toluene as a co-solvent on furfural yield at 4 h (*ca.* two-fold increase).

The effect of calcination time and temperature of VP2-*p* was investigated on the reaction of xylose at 443 K, under biphasic solvent conditions (Figure 4.5 a and b). In all the cases, at least 90% conversion was reached within 6 h of reaction. The kinetic profiles and the curves of the dependency of furfural selectivity on conversion are fairly coincident for all VP2-550-Xh samples, indicating that the influence calcination time on the catalytic performance was not significant. In principle these results seem to correlate very well with the similar acid properties of these catalysts (Table 4.4). In comparison to VP2-550-2h, the VP2-750-2h sample possesses lower catalytic activity

(60% and 75% conversion at 2 h, respectively). Despite the higher reaction times required to reach *ca.* 90% conversion in the case of VP2-750-2h, higher furfural selectivity was reached. These results may be due to the weaker acidity of this latter sample.

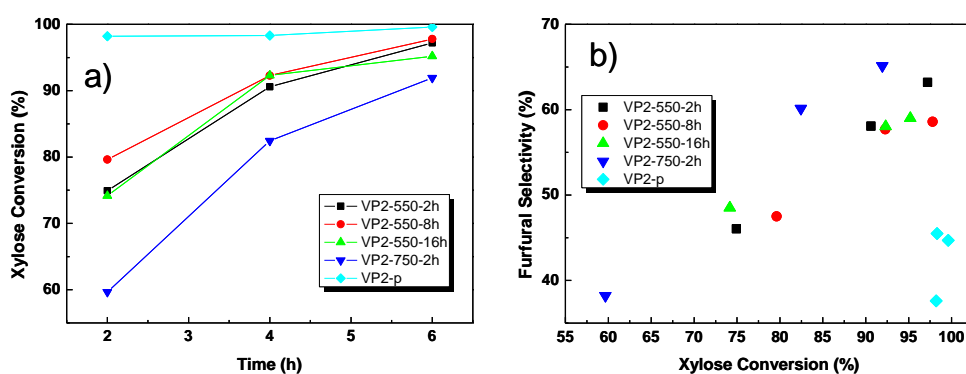


Figure 4.5. (a) Kinetic profiles of the xylose conversion and (b) dependence of furfural selectivity on conversion. Reaction conditions: 30 mg of xylose, substrate/catalyst mass ratio = 1.5, 443 K, 1 mL water-toluene mixture (3:7 volume ratio).

The precursor VP2-p was much more active than the corresponding calcined counterparts, but the selectivity to furfural was much lower (Figure 4.5). Possibly, the acidity of the precursor [130] is sufficiently strong to promote furfural loss reactions. The mechanism of xylose dehydration may take place as an acid-catalyzed series of elementary steps proceeding through a 2,5-anhydride intermediate [40]. The furfural formed can further react with itself, “furfural resinification”, or with an intermediate of the pentose-to-furfural conversion, “furfural condensation” [11]. On the other hand, fragmentation reaction of xylose may take place in parallel to furfural formation [40]. These by-products were not observed by HPLC: ongoing work for products identification is based on several complementary techniques (HPLC-MS, NMR). It is interesting to stress the fact that when solid acid catalysts are used, furfural selectivity increases with conversion possibly because the primary step of conversion of xylose is

faster than one of the subsequent steps, leading to relatively slow increase in concentration of furfural in the bulk (Figure 4.5b) [47].

4.5. Catalyst recycling and assessment of the homo/heterogeneous nature of the catalytic reaction

The stability of the VP2-550-2h catalyst was investigated by performing consecutive catalytic runs after 4 h of reaction at 443 K in water-toluene (S/C ratio = 1.5). To prevent incorrect calculations of the catalytic activity in the successive runs, adsorbed xylose and/or furfural must be removed off the catalyst prior to reuse. Thus, the solid was separated from the reaction medium by centrifugation, followed by a washing procedure (denoted W-treatment) or washing plus calcination procedure (denoted WC-treatment); experimental details are given in section 2. Both catalytic test and characterization techniques of the solid were employed to verify the stability of the catalyst.

Regarding the reutilization of the catalyst, Figure 4.6 shows that furfural yields are comparable in the first couple of runs for both regeneration treatments, and remains fairly constant in the third run by simply using the W-treatment. The values of xylose conversion were also similar in the three consecutive catalytic runs (81%-80%-86%). This fact differs from the results obtained when employing other families of solid acid catalysts investigated previously in the reaction of xylose, which required thermal treatments in order to recover the initial catalytic performance, which may be due to differences in the homo/heterogeneous nature of the catalytic reaction (discussed ahead) [47, 48, 52, 54, 148].

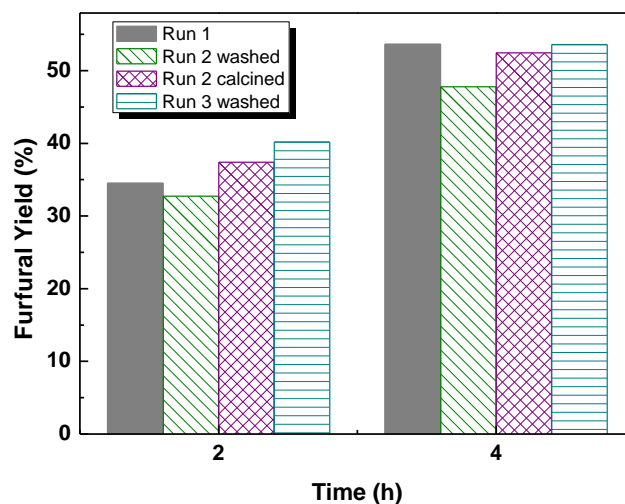


Figure 4.6. Furfural yields in consecutive recycling runs using VP2-550-2h as catalyst, which was recovered after reaction of xylose at 443 K using the W-treatment (runs 2 and 3 washed) or the WC-treatment (run 2 calcined). Reaction conditions as in Figure 4.5.

The powder XRD patterns of the fresh and washed catalysts (Figure 4.3) were quite similar and the crystallite sizes are comparable (Table 4.2), suggesting that the structure of the solid can be relatively stable under the applied hydrothermal conditions. Elemental analysis revealed that the VP2-550-2h solid recovered by the W-treatment contained 7 wt.% of carbon. A comparative study of the TGA and DSC analyses (Figure 4.7) for the fresh and used catalysts shows that the used catalyst undergoes a different exothermic process in the temperature range 523-673 K, which may be related to the combustion of organic matter (a small endothermic band below 393 K is associated to the desorption of physisorbed water/volatiles). Comparing the mass losses between the fresh and used catalysts, one may deduce that the amount of organic matter is *ca.* 9 wt% of the VP2-550-2h solid, which is consistent with the elemental analysis result. The amount of organic matter in the recovered solid is significantly lower than that reported in the literature for other solid acids tested as

catalysts in the same reaction, under similar conditions in which xylose conversion reached at least 90% [48].

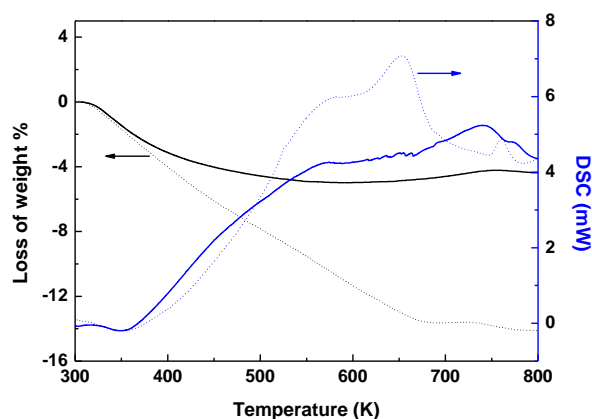


Figure 4.7. TGA and DSC curves of fresh (solid line) and used (dashed) VP2-550-2h (catalytic reaction conditions: S/C ratio = 1.5, 4 h reaction, at 443 K, water-toluene solvents (3:7 volume ratio)).

Apparently the hydrothermal stability of the $(VO)_2P_2O_7$ phase and the small amount of organic deposits would explain the steadiness of the catalytic properties in recycling runs. However ICP-MS analyses of the aqueous phase after the reaction showed that the V and P concentrations in the solution after the first catalytic cycle were 527 and 320 ppm respectively. These are minor amounts and represent *ca.* 5 mmol/L, or *ca.* 2.3% of the initial $(VO)_2P_2O_7$ catalyst loading (initial catalyst loading 217 mmol/L in the aqueous phase under typical reaction conditions).

In order to get insight on the homogeneous contribution of the solubilized species, a separate experiment was conducted in which the catalyst was put in contact with water (without xylose) at 443 K for 4 h; subsequently the reaction mixture was cooled to room temperature, the solid acid was filtered through a 0.2 μm PVDF w/GMF Whatman membrane at 303 K, and xylose and toluene were added to the resulting aqueous phase, which was then heated to 443 K. After 4 h, similar conversion and yield values to those obtained using 20 mg of solid catalyst were reached, indicating the existence of a homogeneous catalytic contribution.

In order to verify if the amount of leached/solubilized species could be responsible for the total activity, a separate catalytic test was carried out using 5 mmol of VP2-550-2h, which corresponds to the amount of catalyst dissolved according the ICP-MS analysis of the aqueous phase after reaction (10 mmol/L of V and P). Figure 4.8 shows that the kinetic profile is nearly coincident with that observed for the catalytic reaction using 20 mg of VP2-550-2h catalyst (217 mmol/L). Hence, the $(VO)_2P_2O_7$ phase is a supplier of very active soluble specie which are responsible for the observed catalytic results and the acid surface species of $(VO)_2P_2O_7$ in the solid phase do not seem to play a relevant catalytic role. Therefore the catalyst was “successfully” reutilized (discussed above) because there was more than 5 mmol/L of $(VO)_2P_2O_7$ solid left after the reaction. Furthermore, these results may at least partly explain the relatively low amount of organic matter in the recovered solid and the irrelevance of the type of treatment (W or WC) used for recovering the solid acid on the catalytic reaction of xylose.

Besides, the effectiveness of metallic and not metallic soluble species to catalyze the reaction of hydrolysis or dehydration of carbohydrates has been previously demonstrated [64-68, 149].

The activity can arise either from the V or P soluble species. For comparative purposes, the water-soluble salts $NaHPO_4$ (10 mM), $VOSO_4$ (10 mM), $Na_4P_2O_7$ (5 mM), and a mixture of $VOSO_4$ (10 mM) and $Na_4P_2O_7$ (5 mM) were tested as homogeneous catalysts (used in amounts equivalent to the approximate leached amounts of V and P observed for VP2-550-2h), in the reaction of xylose, at 443 K. The furfural yield reached at 6 h reaction follows the order, $(Na_4P_2O_7+VOSO_4)$ (17%) < $Na_4P_2O_7$ (24%) < $NaHPO_4$ (34%) < $VOSO_4$ (42%) < VP2-550-2h (56%), Figure 4.8. Based on these results, the catalytic performance of the VP2-550-2h catalyst is different from those of the tested salts (containing similar ions), leading to higher furfural yields, under similar reaction conditions. Assuming that the active species are ionic, if $(VO)_2P_2O_7$ is intended to be used as a catalyst source, then a procedure to recover the vanadium and phosphorous soluble species should be implemented. Ionic

resins have been showed to be capable of capturing vanadium and phosphorous species from aqueous solution [150-152]. These species could be subsequently recovered from the resins and the catalytic precursor be again synthesized to get fresh catalyst, initiating a new series of catalytic cycles.

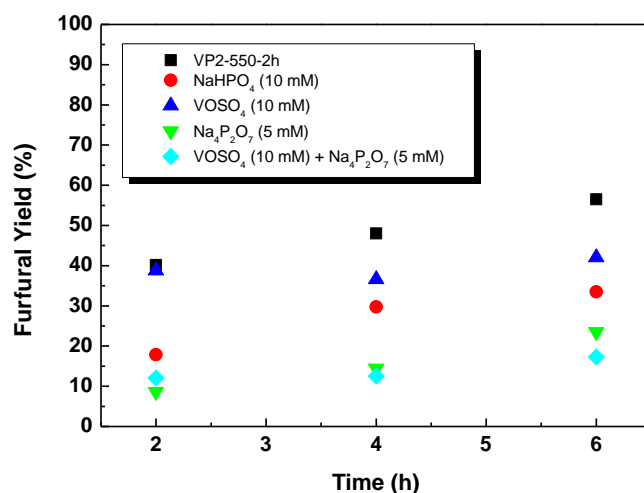


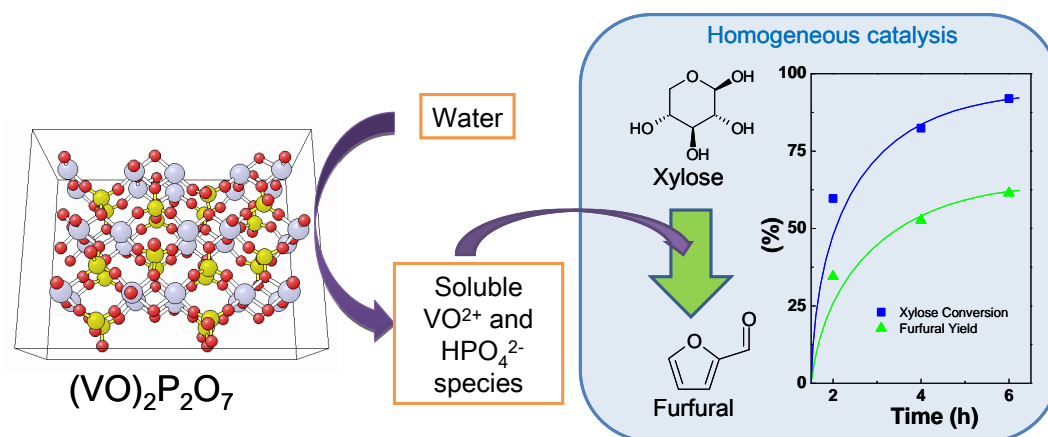
Figure 4.8. Furfural yield versus reaction time, using as catalysts the (soluble) salts, NaHPO₄ (10 mM), VOSO₄ (10 mM), Na₄P₂O₇ (5 mM) or a mixture of VOSO₄ (10 mM) and Na₄P₂O₇ (5 mM); the data for VP2-550-2h are given for comparison. Reaction conditions as in Figure 4.5.

4.6. Conclusions

In this chapter, the dehydration of xylose has been effectively carried out in the presence of vanadium phosphates as catalysts. The (VO)₂P₂O₇ material (denoted VP2-550-2h), prepared by calcination of the precursor VOHPO₄·0.5H₂O at 823 K/2 h, exhibited superior catalytic performance amongst the investigated materials. The VP2-550-2h solid was essentially insoluble in the reaction medium, and catalytic tests and solid state characterization studies of the solid separated after the catalytic reaction, revealed that (i) the catalytic results correlated with the surface acid properties; (ii) the

solid could be recycled without drop in catalytic activity and furfural yields (*ca.* 53% at 4 h reaction); (iii) no significant structural modifications of the recovered solid were observed. Based on these results, one could conclude that the catalytic reaction of xylose in the presence of VP2-550-2h is heterogeneous in nature. However, detailed studies based on ICP-MS analyses coupled with catalytic tests (directed towards the assessment of homo/heterogeneous nature of the catalytic reaction) indicated that the VP2-550-2h solid actually acts as a source of very active (present in minor amounts) water-soluble species, which are responsible for the observed catalytic activity. The VP2-550-2h catalyst leads to higher furfural yields than for the soluble salts (containing similar ions), VOSO_4 and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (or their mixture), under similar reaction conditions. A concentration of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ as low as 5 mM, led to *ca.* 56% furfural yield, at 443 K/6 h reaction. It is worth stressing the importance of conducting experiments in order to unveil the effective homo/heterogeneous nature of the catalytic reaction because soluble species can be extremely active, requiring minor amounts for performing effectively the catalytic reaction.

In overall, furfural can be effectively synthesized via the dehydration of xylose in the presence of minor amounts of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ and, in this case, the catalyst recycling could involve the separation of the toluene phase from the aqueous one (decantation) after the reaction of xylose, the recovery of furfural by distillation, and the used toluene extracting solvent could be recharged to the reactor containing the aqueous phase with the soluble catalyst for initializing a subsequent run.



5. CAPÍTULO 5: DESHIDRATACIÓN DE XILOSA PARA OBTENCIÓN DE FURFURAL CON CATALIZADORES BASADOS EN POLIELECTROLITOS ORGÁNICOS^a

^a M. L. Granados, A. C. Alba-Rubio, I. **Sádaba**, R. Mariscal, I. Mateos-Aparicio, A. Heras. 2011. Poly-(styrenesulphonic) acid: an active and reusable acid catalyst soluble in polar solvents. *Green Chemistry*, 13 (2011), 3203-3212.

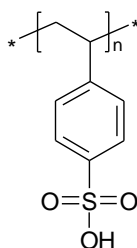
Índice

5.1. Utilización del ácido poliestirensulfónico como catalizador (APES)	109
5.1.1. Preparación, acondicionamiento y caracterización del catalizador.....	110
5.1.2. Medidas de actividad catalítica y reutilización	112
5.2. Nanocomposites SiO_2 - APES.....	115
5.2.1. Introducción	116
5.2.1. Metodología sol-gel para la preparación de nanocomposites SiO_2 - APES	118
5.2.1.1. Procedimiento de preparación de los nanocomposites SiO_2 -APES	122
5.2.2. Caracterización de los nanocomposites SiO_2 -APES.....	124
5.2.2. Propiedades catalíticas de los nanocomposites SiO_2 -APES.....	138
5.3. Conclusiones.....	141

5.1. Utilización del ácido poliestirensulfónico como catalizador (APES)

En este apartado se explica el empleo de un polielectrolito orgánico, el ácido poliestirensulfónico (APES, Esquema 5.1) como catalizador en la reacción de deshidratación de xilosa para obtención de furfural. Debido a su elevado grado de sulfonación, este polímero es soluble en disolventes polares, lo que puede ser muy ventajoso respecto a catalizadores sólidos. El empleo de catalizadores solubles evita problemas de transferencia de materia e impedimentos estéricos, facilitando la reacción en condiciones más suaves, ya que el catalizador y los reactivos permanecen en la misma fase. Además, es necesaria una cantidad de catalizador menor, ya que al contrario de lo que ocurre en los catalizadores sólidos en los que solamente la superficie se encuentra expuesta y es susceptible de catalizar la reacción, en este caso todos los centros pueden ser centros activos. El APES, por su gran tamaño molecular, puede ser separado del medio de reacción mediante un proceso denominado ultrafiltración. En este proceso se emplean membranas con tamaño de poro tal que permite la separación de moléculas de grandes dimensiones.

Este polielectrolito se obtiene por sulfonación de poliestireno [153]. Por lo tanto si el APES fuera un catalizador activo y reutilizable, una primera consecuencia con implicaciones medioambientales es que se podría revalorizar residuos plásticos de naturaleza poliestirénica.



Esquema 5.1. Estructura del ácido poliestirensulfónico (APES).

5.1.1. Preparación, acondicionamiento y caracterización del catalizador

Para la preparación del catalizador APES se partió del reactivo comercial en su forma sódica, el poliestirensulfonato de sodio (Aldrich, $M_w \sim 10^6$). Se eligió este compuesto por ser el que presentaba mayor peso molecular, y por lo tanto el mayor tamaño, de todos los comerciales.

En primer lugar, el polímero se intercambió con una resina iónica para obtener la forma ácida. Para ello, se tomaron 100 mL de disolución acuosa de polímero (disolución en agua al 25%) y se pusieron en contacto con 60 g de una resina Dowex DR2030 en *ca.* 500 mL de agua. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche y se filtró para eliminar la resina. Previamente se comprobó que este procedimiento permitía un intercambio máximo. La disolución resultante se evaporó calentando a 333 K obteniéndose de este modo el polímero seco.

Como se pretende utilizar este polielectrolito como catalizador, incluyendo reutilización, se necesita un procedimiento de separación del polímero soluble del medio de reacción. El procedimiento elegido para la separación fue la **ultrafiltración**. Para ello se empleó una membrana de ultrafiltración con un valor de corte de peso molecular (NMWC de sus siglas en inglés, Nominal Molecular Weight Cut-off) de 5 kD. Para poder reutilizar el polielectrolito sulfónico, es necesario un acondicionamiento del polímero catalítico que permita eliminar aquellas moléculas más pequeñas que pasarían por la membrana de 5 kDa. Para este acondicionamiento se realizó una primera ultrafiltración con una membrana de 10 kDa de NMWC y una posterior ultrafiltración con la membrana de 5 kDa.

Tanto para el acondicionamiento como para la reutilización, se empleó una celda de ultrafiltración agitada de Amicon de 400 mL (Modelo 8400) presurizando a 2 bar de N_2 . En la Figura 5.1 puede verse un esquema de la estructura y funcionamiento de la celda de ultrafiltración. Esta consta básicamente de una carcasa protectora (1), un cuerpo de polisulfona (2), la membrana de ultrafiltración (3) y un agitador magnético

(4). El líquido se introduce en el cuerpo y se cierra la celda, tras lo cual se presuriza y se agita para favorecer el paso del flujo y disminuir la obstrucción de la membrana.

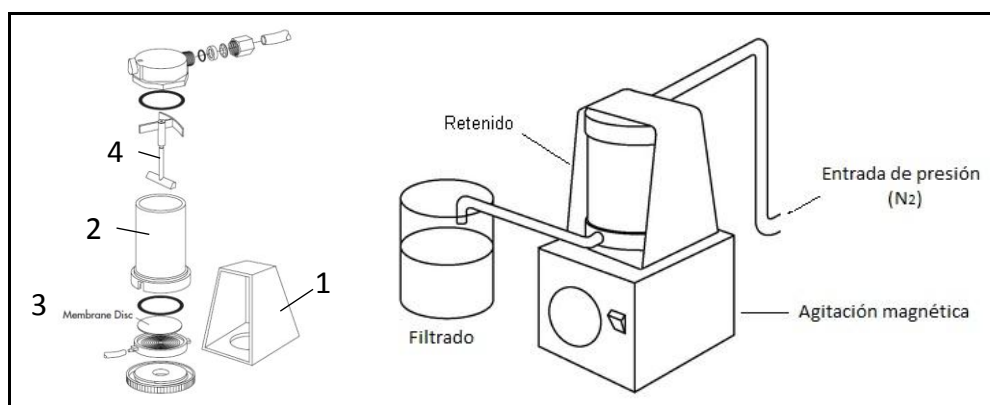


Figura 5.1. Esquema del sistema de ultrafiltración.

El sólido intercambiado se disolvió en metanol y se ultrafiltró primeramente usando una membrana de polietersulfona Biomax 10 de Millipore, con un valor de corte de peso molecular nominal de 10 kDa. Al polímero retenido en este proceso se le añadieron 100 mL de metanol y se volvió a ultrafiltrar. Este segundo retenido y la membrana se pusieron en contacto con metanol en agitación suave para redissolver y recuperar todo el polímero retenido. Esta disolución se filtró de nuevo empleando ahora una membrana de celulosa regenerada Ultracell de 5 kDa, que es la empleada en los experimentos de reutilización. El polímero retenido se recuperó disolviendo en metanol y esta disolución se llevó a sequedad para obtener finalmente el catalizador empleado, denominado APES. Se comprobó que este procedimiento de acondicionamiento permitía la obtención de un polímero recuperable en un 100% con la membrana de 5 kDa. Por lo tanto, el polielectrolito acondicionado puede ser recuperado por ultrafiltración una vez utilizado como catalizador siempre que no exista un craqueo del polímero durante la reacción. Al formarse fragmentos menores, estos no podrán ser retenidos en la membrana.

La acidez de este sólido fue calculada por valoración con una disolución estandarizada de NaOH y resultó ser igual a 4,8 mmoles de H^+ /g sólido.

También se realizó un estudio termogravimétrico para investigar la estabilidad térmica del polímero (Figura 5.2). Cuando se calienta el sólido en aire, sufre una pérdida de peso de un 15%, centrada a 373 K, y que se asigna a la pérdida de agua de hidratación. A temperaturas superiores a 550 K comienza a descomponerse el polímero. Este análisis sugiere que el polímero, en principio, es estable térmicamente en el rango de temperaturas en el que se va a utilizar como catalizador.

Una descripción más exhaustiva de la caracterización del polielectrolito se puede encontrar en [154].

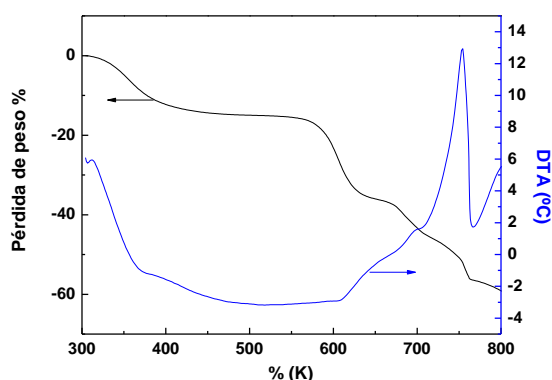


Figura 5.2. Estudio de la estabilidad térmica del catalizador APES. TGA y DTA experimentos en aire.

5.1.2. Medidas de actividad catalítica y reutilización

Las medidas de actividad catalítica se llevaron a cabo en las condiciones estudiadas en el capítulo anterior: 443 K, mezcla tolueno-agua (70-30), con un 10% de xilosa en la fase acuosa. La Figura 5.3 muestra la cinética de deshidratación de xilosa a furfural en las condiciones arriba indicadas. Se obtuvieron valores muy satisfactorios de conversión y rendimiento tras 2 horas en estas condiciones (62% y 48%,

respectivamente). Además, la selectividad final es muy alta, un 85%, que supone claramente una mejora respecto al capítulo anterior.

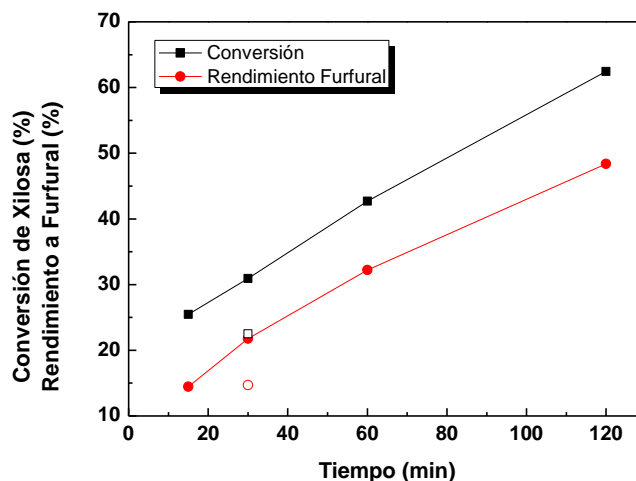


Figura 5.3. Cinética de la deshidratación de xilosa a furfural: (■) conversión de xilosa (mol %) y (●) rendimiento a furfural (mol %) para el catalizador APES; (□) conversión de xilosa (mol %) y (○) rendimiento a furfural (mol %) para el catalizador Amberlyst 70. Condiciones de reacción: 150 mg de D-xilosa, 1,5 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, relación en peso xilosa/catalizador = 3, 443 K, 1000 rpm.

Con fines comparativos se realizó también una prueba con el catalizador comercial Amberlyst 70 a 30 minutos en las mismas condiciones. Este sólido es una resina constituida por una red macrorreticular de poliestireno funcionalizada con grupos sulfónicos [80]. Su estabilidad térmica llega hasta 463 K, por lo que puede ser usada en esta reacción. Además, su acidez superficial se midió mediante valoración y resultó ser 2,7 mmoles de H^+ /g de sólido, que es comparable con la del APES (4,8 mmoles de H^+ /g de sólido). Puede observarse que tanto la conversión de xilosa como el rendimiento a furfural son claramente superiores cuando se utilizó el APES (casi un 10% más de conversión a 30 minutos de reacción). Este hecho puede explicarse por el mayor número de centros ácidos presentes en el APES y en parte también por la capacidad del APES de solubilizarse en el medio de reacción, que permite una mayor

accesibilidad a los centros activos del catalizador por parte de las moléculas de reactivo.

Asimismo se llevó a cabo la reutilización del catalizador en sucesivos ciclos de reacción. Para ello, se empleó una cantidad ligeramente mayor de catalizador (100 mg) para minimizar las pérdidas debidas a la manipulación y se trabajó en condiciones de baja conversión (<15%, tiempo de reacción 15 minutos) para poder detectar claramente la posible desactivación del catalizador. Una vez transcurrida la reacción se desechó la fase orgánica, en la que el polielectrolito no es soluble, y la fase acuosa se ultrafiltró con una membrana de celulosa regenerada de 5 kDa en la celda de ultrafiltración. El retenido se recuperó y tras la evaporación del agua sobrante se llevó a cabo el siguiente ciclo de reacción. En la Figura 5.4 puede verse que la reacción es reproducible sin pérdidas de actividad significativas. En todos los ciclos se obtuvieron unos valores de conversión y rendimiento a furfural semejantes. En estas condiciones la selectividad fue de prácticamente el 100%.

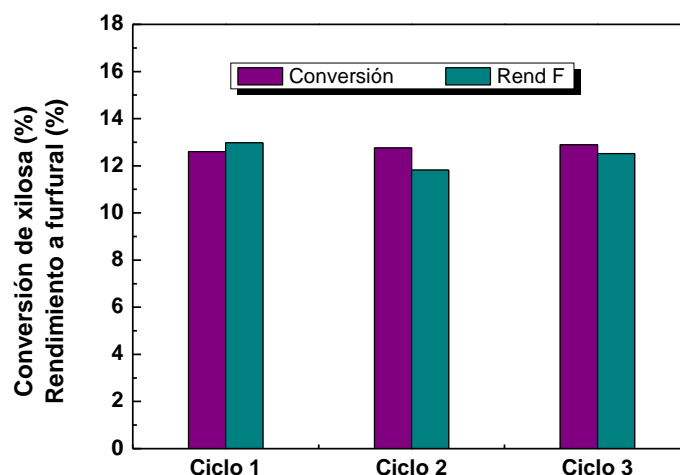


Figura 5.4. Reutilización del catalizador APES en la deshidratación de xilosa a furfural.
Condiciones de reacción: 150 mg de D-xilosa, 3 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, relación en peso xilosa/catalizador = 1,5, 443 K, 1000 rpm, tiempo de reacción 15 min.

Por último se realizó un experimento para descartar la posible lixiviación de especies al medio de reacción. Para ello se disolvieron 50 mg de catalizador en 1,5 mL de agua en un reactor y se mantuvo 60 min a 443 K. Estas condiciones fueron semejantes a las de la Figura 5.3. Tras esta prueba el líquido se ultrafiltró y se empleó para realizar una medida de actividad catalítica en estas mismas condiciones. El valor de rendimiento a furfural así obtenido (*ca.* 5%) fue comparable al obtenido con el blanco de reacción (no catalítico), demostrando de esta manera que no existe contribución a la actividad catalítica de especies disueltas o fragmentadas (con pesos moleculares por debajo del corte de la membrana, <5 kDa) en el medio.

5.2. Nanocomposites SiO_2 - APES

A pesar de los excelentes resultados obtenidos en el apartado anterior, nos propusimos explorar la posibilidad de “heterogeneizar” el polielectrolito APES, esto es, poder anclar el polímero sobre un sólido para así poder separarlo del medio líquido de reacción mediante técnicas convencionales (filtrado o centrifugación) [155]. De este modo se evita el proceso de ultrafiltración, que es en principio, más complicado y costoso energéticamente ya que requiere presiones elevadas. La investigación que se explica a continuación describe el trabajo exploratorio realizado con este propósito.

Como sólido de anclaje se ha elegido la sílice, porque es un óxido cuya preparación y caracterización están muy bien descritas y además es inerte para el tipo de reacción catalítica que se va estudiar. Puede prepararse además con mucha superficie específica, o lo que es lo mismo, se pueden preparar nanopartículas. Esto es una condición interesante para que permita depositar o anclar el polímero, de manera que exista una interfase polímero-medio de reacción muy extensa.

5.2.1. Introducción

Están descritos diferentes métodos de formar nanocomposites SiO₂-polímero: mezcla (“blending”), procesos sol-gel, polimerización in situ, formación de nanocomposites coloidales y métodos de autoensamblaje [156, 157]. De entre estos métodos descritos en la bibliografía sólo aquellos que producen una interacción fuerte polímero-sílice, bien sea en forma de enlaces covalentes o interacciones electrostáticas, son adecuados para la aplicación buscada, ya que de esta manera se produce un anclaje o fijación del polímero sobre la sílice. Por lo tanto, la metodología de mezcla se puede descartar ya que las interacciones entre el polímero y las partículas de óxido inorgánico son sólo de tipo físico, muy débiles y no impedirían que el polímero pasase a disolución cuando se ponga en contacto con una disolución acuosa.

Además, se han descrito en bibliografía procesos de anclaje del polímero utilizando los diversos procesos de polimerización in-situ, es decir, polimerizar el monómero sobre la superficie del sólido inorgánico previamente formado. Así, en el caso particular del **ácido poliestirensulfónico**, existen estudios sobre anclaje a sílices siguiendo algunas de las variables de este método. Por ejemplo, en varios laboratorios se ha seguido la aproximación de preparar un catalizador APES anclado sobre SBA-15 utilizando un proceso de polimerización radicalica mediante transferencia atómica (ATRP) [82, 158-160]. En estos casos, la superficie de la sílice se modifica con un iniciador, el 3-(clorodimetilsilil)-propil bromoisobutirato, y el polímero se forma *in situ* a partir del monómero estirensulfonato de sodio mediante polimerización gracias al iniciador en la superficie del soporte. Una aproximación interesante consiste en hacer este anclaje sobre una sílice magnética [158]. En este caso, las nanopartículas de magnetita se encapsulan con una corteza de sílice (Figura 5.5). A continuación se inmoviliza el iniciador sobre la superficie y sobre esta molécula crecen las cadenas de polímero. Esto facilita enormemente el proceso de separación posterior del catalizador, ya que evita el proceso de filtrado. El catalizador puede ser simplemente recogido mediante un imán.

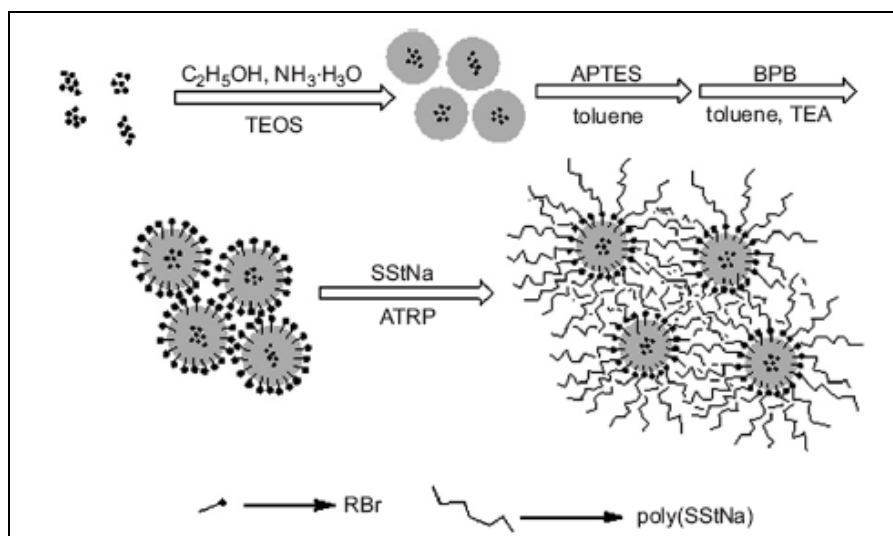


Figura 5.5. Representación esquemática de la preparación de APES soportado sobre partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Tomado de la referencia [158].

Otra opción ha consistido en preparar sílices funcionalizadas con un grupo estireno que es sensible a la polimerización y se encuentra unido de manera covalente con la sílice soporte (Figura 5.6). A partir de la sulfonación de este grupo se pueden obtener bloques de oligo-estireno sulfonado anclados a la superficie del catalizador [83].

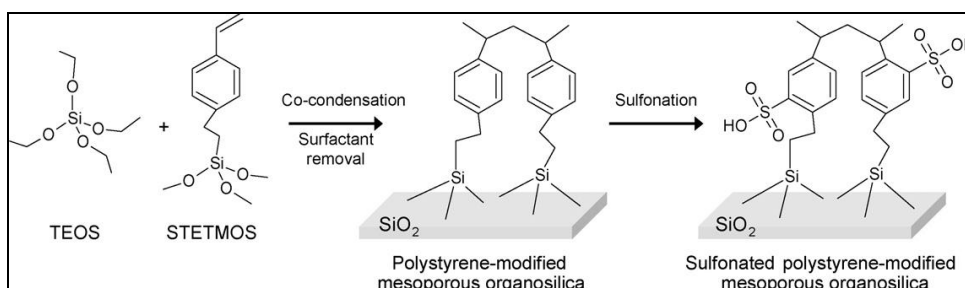


Figura 5.6. Método de síntesis de organosílices mesoporosas modificadas con poliestireno sulfonado. Tomado de la referencia [83].

Pero las cadenas de APES pueden anclarse sobre otros soportes. Por ejemplo, se ha conseguido obtener cadenas ancladas por uno de sus extremos sobre una oblea de silicio, de forma que se forma una especie de “cepillo” [161]. También se ha estudiado

el anclaje por polimerización *in situ* del poliestireno sobre nanotubos de carbono de pared múltiple como catalizador de transesterificación [162]. Igualmente, el proceso de ATRP para obtener APES se ha conseguido sobre polisulfona [163].

Por último, hay descritos numerosos procedimientos de preparación de nanocomposites SiO₂-poliestireno. Esto puede conseguirse como en los casos comentados anteriormente por mediante polimerización *in situ* [164, 165], o sintetizando un poliestireno con grupos silano intercalados de forma que por sol-gel posterior se una de manera covalente con la sílice [166]. Posteriormente se podría sulfonar el poliestireno anclado mediante cualquiera de los procedimientos descritos en la bibliografía [153].

5.2.1. Metodología sol-gel para la preparación de nanocomposites SiO₂-APES

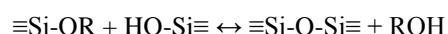
Todos los casos anteriores de polimerización *in situ* no son válidos para el propósito de anclar macromoléculas ya formadas de PSSA. Sin embargo, nuestro objetivo a largo plazo es poder utilizar residuos plásticos de naturaleza poliestirénica como forma de revalorización, sin tener que sintetizar el polímero a partir de sus monómeros, con las dificultades técnicas que esta etapa conlleva. La estrategia será, por lo tanto, explorar la posible incorporación de la macromolécula ya formada de polielectrolito a la sílice empleando un proceso de sol-gel.

El proceso sol-gel conduce a la formación de una red tridimensional de sílice y consta de las siguientes etapas: (i) preparación del soluto, (ii) formación del gel, (iii) secado, (iv) tratamiento térmico. A modo general, el proceso se inicia con una disolución de los alcóxidos de metales (típicamente Si, Ti, Zr, VO, Zn, Al, Sn, Ce, Mo, W y lantánidos) que son hidrolizados por agua para formar un sol. La condensación de los productos formados permite la obtención de un gel. Así pues, estas dos etapas pueden resumirse, en el caso del Si:

- Hidrólisis: reemplazamiento de los grupos alcoxilo por hidroxilo, donde R representa un protón u otro ligando:



- Condensación: en este caso los grupos silanoles más o menos hidrolizados pueden condensar entre sí liberando alcohol o agua (si R es un protón). Este proceso continúa hasta formar grandes redes tridimensionales.



El proceso sol-gel puede ser catalizado por ácido o base. Se denomina tiempo de gelación al tiempo necesario para la formación del gel. Este varía en función de varios factores como son el pH, los sustituyentes (debido a impedimentos estéricos), el disolvente y la cantidad de agua. El pH del medio tiene un efecto clave en las etapas de hidrólisis y condensación. A modo de simplificación, el pH ácido favorece la etapa de hidrólisis a la vez que el pH básico incrementa la condensación [167].

Existen metodologías para anclar una macromolécula de polielectrolito sobre la superficie de la sílice. Una aproximación muy interesante es el empleo de interacciones iónicas [168]. En el procedimiento descrito en bibliografía se emplearon dos precursores de sílice, tetrametilortosilano (TMOS) y aminopropiltrimetoxisilano (APTMOs), se hidrolizan y condensan de manera conjunta en presencia de HCl 0,1 M (catalizador ácido) para dar lugar a una sílice que está parcialmente funcionalizada con grupos aminopropil. Este grupo amino, anclado en la red de sílice puede formar interacciones electrostáticas con el grupo sulfónico del APES. En este estudio vamos a utilizar una variante de este proceso, que consiste en que los propios grupos sulfónicos actúen de catalizador ácido para la hidrólisis y condensación de los grupos organosilano. Además, se van a usar precursores de sílice con grupos etoxi (TEOS y APTES), que generen etanol tras la hidrólisis, evitando la presencia del metanol en el medio. Un esquema de esta síntesis se recoge en la Figura 5.7.

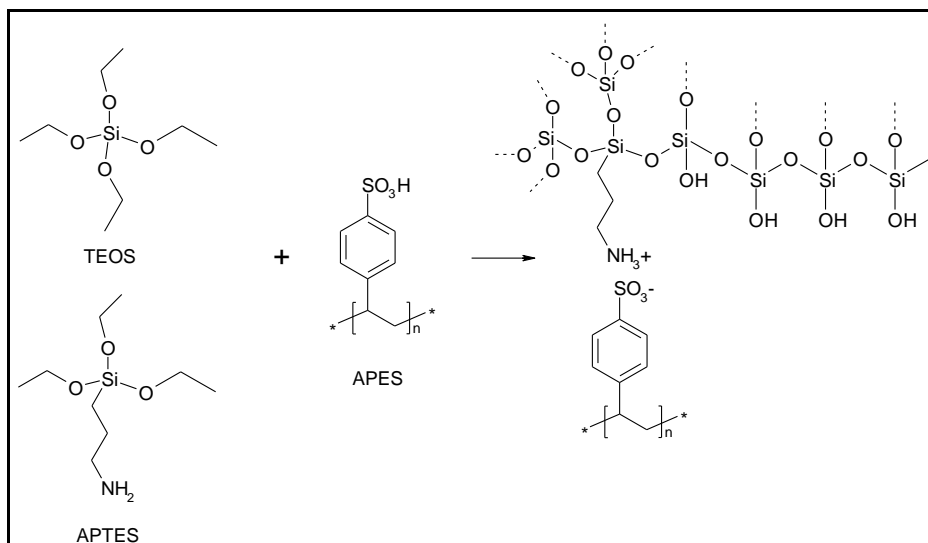


Figura 5.7. Preparación del catalizador SiO_2 -APES con APTES.

En principio, utilizando este tipo de síntesis se podrían esperar las siguientes interacciones entre el polielectrolito y las partículas de SiO_2 . Por un lado, y dado que el polímero actúa como agente hidrolizante, existe la posibilidad de que la sílice crezca rodeando los grupos sulfónicos y encapsulando el polímero, dejando una fracción más o menos extensa del polímero fuera de la partícula (situación 1), Figura 5.8. Esta interacción fija de manera intensa al polímero puesto que una parte de la macromolécula está embebida dentro de la sílice, dificultando que las moléculas de polielectrolito así fijadas puedan lixivarse del sólido cuando se utilicen en el medio de reacción. En esta situación no existe ninguna interacción como las vistas anteriormente. El polímero también puede quedar retenido dentro de la red de nanopartículas pero sin que quede ocluido dentro de ninguna partícula de sílice, de manera que tampoco existen interacciones electrostáticas (situación 2). En esta situación, el polímero se encuentra tan solo enmarañado entre la red de partículas de sílice y por lo tanto puede lixivarse con más o menos facilidad.

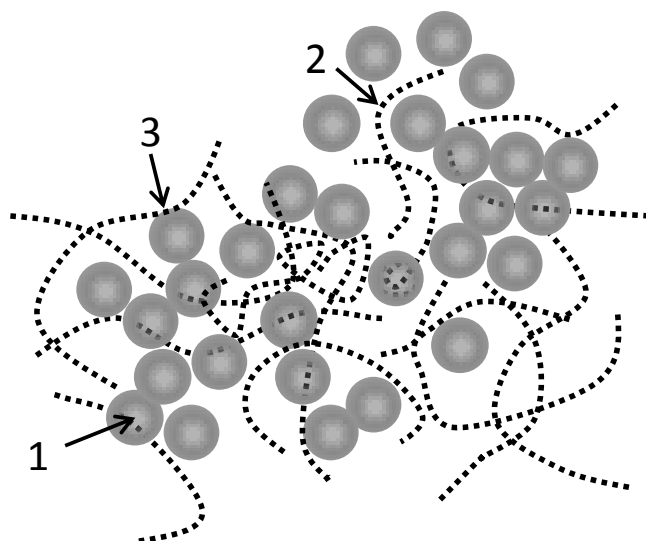


Figura 5.8. Esquema de las interacciones posibles en el nanocompuesto SiO₂-APES. Las cadenas negras representan moléculas de APES y las esferas grises partículas de sílice.

La situación 3 de la figura es una consecuencia de la presencia de aminopropiltriethoxisilano (APTES), además del TEOS. Por lo tanto, existen grupos aminopropil en la superficie de las partículas de sílice que pueden anclar al polímero mediante interacciones del tipo $R-SO_3^- - NH_3^+ - (CH_2)_3 - SiO_2$. Este tipo de interacciones puede darse entre grupos sulfónicos de una misma cadena de polímero con otros grupos amino, de la misma partícula de sílice o de diferentes partículas. La presencia de estas interacciones podría incrementar la resistencia a la lixiviación en el medio de reacción de las cadenas de polielectrolito. Este tipo de anclaje también podría darse en el interior de la partícula. En este caso la sílice puede haber crecido alrededor ocluyendo al polímero en el interior de la partícula. Esta situación es, desde el punto de vista práctico, indistinguible de la situación 1. El esquema representado en la Figura 5.8 es una simplificación, puesto que una misma molécula de polímero puede verse afectada por las tres situaciones.

El número relativo de estas interacciones dependerá en principio de las variables de síntesis: concentración de polímero, concentración de TEOS y APTES y temperatura de reacción y tipo de disolvente utilizado. La caracterización del material

formado informará de los diferentes tipos y de la contribución relativa de las interacciones que se forman. Si la cantidad de APTES es muy elevada, puede aparecer lo que se denomina una “polisal”, debido a la gran interacción entre los diferentes grupos funcionales [169].

Este método de preparación de catalizadores no se ha publicado en bibliografía como tal. Existen numerosos trabajos en los que se estudian materiales similares, híbridos orgánicos-inorgánicos. Cuando se encuentran mezclados a nivel nanométrico, estos materiales presentan excelente propiedades como resistencia a fuego, alta transparencia y resistencia a disolventes [170]. En un principio sus aplicaciones se basaban en la preparación de vidrios y láminas delgadas [171]. Sin embargo, el empleo más frecuente actualmente es para la preparación de membranas para pilas de combustible, aunque se usa un copolímero que contiene APES entre otros elementos junto con la sílice [172]. También se han detallado usos como material de relleno de columnas cromatográficas [173]. Además de para fijar polímeros, existen otro tipo de ejemplos de empleo de método sol-gel para fijar moléculas orgánicas en sílice, como la heterogeneización de proteínas [174].

5.2.1.1. Procedimiento de preparación de los nanocomposites SiO₂-APES

El procedimiento experimental para la preparación de los nanocomposites SiO₂-APES se esquematiza en la Figura 5.9. Esta solución adoptada consistió en tratar de usar un proceso sol-gel para aglomerar el polímero con sílice y de este modo formar partículas que puedan ser separadas del medio por filtración/centrifugación [157, 175]. Este método presenta la ventaja de ser mucho más sencillo que la ultrafiltración para recuperar el catalizador.

Así, en un matraz de fondo redondo se añadieron las cantidades necesarias de una disolución al 18 wt.% en agua de APES (Mw = 75.000, Aldrich), TEOS (Aldrich, 99%) y APTES (Fluka, 96%). Se conectó a un condensador de reflujo en un baño a

373 K. A las 2 horas se pudo apreciar la formación de un gel casi sólido y se detuvo la agitación. El reactor se mantuvo a reflujo durante 17 h, tras las cuales el sólido obtenido se filtró. Para eliminar los restos de polímero que no hubiesen quedado fijados al esqueleto de sílice, el sólido recogido se lavó con 200 mL de agua a T ambiente bajo agitación y se filtró de nuevo y se lavó hasta pH neutro. Finalmente, se secó en una estufa a 383 K durante toda la noche. Asimismo, se preparó un catalizador sin APES, siguiendo el mismo método arriba indicado pero con ácido sulfúrico.

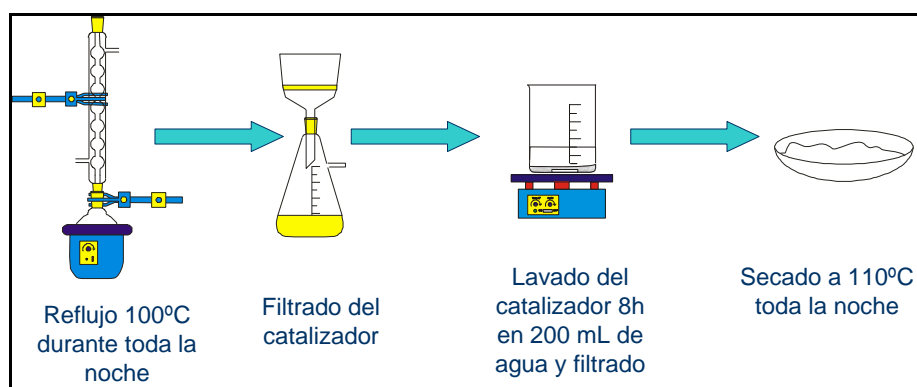


Figura 5.9. Esquema de preparación de los nanocompuestos SiO₂-APES.

A la hora de preparar los catalizadores, las variables de síntesis fueron:

- La relación Si/S; es decir las cantidades relativas de APES y poliestireno. Se eligieron dos relaciones Si/S= 5 y 12. Cantidades muy bajas de polímero (relaciones Si/S elevadas) no son interesantes porque resultaría un sólido con muy baja carga de polímero. Tampoco interesa emplear cantidades muy altas de APES (relaciones Si/S pequeñas) ya que podría facilitar la lixiviación del polímero al disminuir la presencia sílice, y por lo tanto del agente que retiene el polielectrolito. Para explorar cuál es el efecto de incorporar APES a la sílice final obtenida, se preparó un sólido (sílice) utilizando TEOS y ácido sulfúrico como catalizador ácido con una relación Si/S = 5.

- La relación APTES/TEOS. Para estudiar el impacto de la adición del grupo aminopropil, se partió de tres relaciones APTES/TEOS= 0; 0,001 y 0,1. Cantidades más elevadas de APTES podría dar lugar a la formación de una “polisal”, por el elevado número de interacciones entre los diferentes grupos funcionales [169].

La Tabla 5.1 resume los diferentes tipos de catalizadores preparados, la nomenclatura utilizada y algunos parámetros químicos (teóricos) de interés del sólido obtenido. Los catalizadores se denominan empleando Si por la presencia de sílice, seguido de APES, en los casos en los que el polímero esté presente. A continuación, el número 5 o 12 indica la relación Si/S y por último, el número final indica la relación APTES/TEOS empleada. En caso de ser 0 se omite el número.

Tabla 5.1. Nomenclatura y composición teórica de nanocomposites preparados.

Nombre	Si/S	Mol APTES/TEOS	% APES teórico (aprox.)	mmoles teóricos S/g _{cat}
Si-5	5	0	0	0
Si-APES-12	12	0	27	1,00
Si-APES-5	5	0	48	1,75
Si-APES-5-0.001	5	0,001	48	1,75
Si-APES-5-0.1	5	0,1	48	1,75

5.2.2. Caracterización de los nanocomposites SiO₂-APES

Los catalizadores preparados se caracterizaron mediante diferentes técnicas para estudiar su composición química, su estabilidad hidrotérmica, textura y algunas de sus propiedades físico-químicas.

En primer lugar, se emplearon las técnicas de análisis químico elemental (microanálisis) y de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Ninguno de los dos métodos de análisis por sí solo permite calcular el porcentaje de todas las especies presentes en las muestras (C, H, O, Si, S). El análisis elemental sólo permite determinar el contenido C, H, S y O de los grupos orgánicos mientras que el TXRF determina sólo Si y S, de modo que los datos obtenidos son complementarios.

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados más relevantes de la caracterización de los catalizadores preparados. A partir de los datos de porcentaje en peso de C, S y Si se han calculado las relaciones atómicas C/S (para comparar con el valor teórico del ácido estirensulfónico, 8), y la relación Si/S, así como la cantidad de azufre por gramo de catalizador y el porcentaje de APES. Este último dato se obtiene suponiendo que el grado de sulfonación del polímero es el 100%, esto es, que todos los anillos aromáticos se encuentran sustituidos con grupos sulfónicos. Los valores de porcentaje de APES y mmol de S/g_{cat} obtenidos por análisis químico elemental y por TXRF son consistentes. Uno de los datos más relevantes resulta el hecho de que la incorporación de APES en el sólido es mucho menor del valor nominal. En el caso de la muestra Si-APES-12, con relación nominal Si/S de 12, el porcentaje teórico de APES presente debería ser 27% y en las muestras con relación Si/S de 5, este valor nominal debería ser cercano al 48%. Sin embargo, de acuerdo con los datos reales la cantidad de APES que se incorpora al sólido es bastante limitada (alrededor del 5% en los nanocomposites Si-APES-12, Si-APES-5 y Si-APES-5-0.001). En el caso del Si-APES-12 la retención del polímero es sorprendentemente mayor, por encima del 6%, a pesar de que durante la preparación se ha utilizado una menor cantidad relativa de polímero. Las relaciones Si/S obtenidas por TXRF también son en todos los casos muy superiores al valor teórico, excepto en el caso del sólido Si-APES-5-0.1. La adición de cantidades significativas de sílice funcionalizada con grupos amino (APTES) en el proceso de síntesis (catalizador Si-APES-5-0.1) supone una enorme ventaja en la incorporación de APES (27% medido por análisis químico elemental y 17% por TXRF). Estos datos indican que si no se añade cantidades significativas de APTES durante el procedimiento de síntesis no se

produce una retención significativa del polielectrolito en el sólido final mediante la formación de interacciones polímero-grupos amino que. En las muestras Si-APES-12 y -5 el polímero se lixivia durante la etapa de lavado de la preparación porque no está retenido por interacciones fuertes (polímero-grupo aminopropil).

Tabla 5.2. Composición de los nanocomposites SiO₂-APES.

Nombre	Análisis Químico Elemental					TXRF			
	% C	% S	At. C/S	mmol S/g _{cat} ^a	% APES ^b	% Si	% S	At. Si/S	% APES ^b
Si-APES-12	3,3	1,1	7,7	0,4	6,5	24,6	0,9	31,8	5,1
Si-APES-5	1,5	0,7	5,7	0,2	3,9	32,3	0,6	61,2	3,5
Si-APES-5-0.001	2,5	0,9	7,1	0,3	5,4	29,1	0,7	47,3	4,1
Si-APES-5-0.1	14,8	4,7	8,3	1,5	27,3	19,6	3,1	7,2	17,7
LAV 1^b	15,8	4,5	9,4	1,4	25,7	-	-	-	-
LAV 2^b	14,5	4,1	9,4	1,3	23,6	-	-	-	-
LAV 3^b	15,7	4,3	9,7	1,4	24,8	-	-	-	-

^a Calculado a partir del porcentaje en S.

^b Calculado a partir del porcentaje en S, suponiendo que todas las moléculas de estireno están sulfonadas (peso molecular 184 g/mol), respecto a la cantidad de S (peso molecular 32 g/mol).

^c Sólido tras lavados en agua a 473 K durante 2 h.

Es de destacar que los valores de % S obtenidos por TXRF son entre un 65 y un 90% menores que los de análisis químicos. Este hecho posiblemente tenga que ver con la oclusión del polímero dentro de las partículas y/o dentro de los poros de las aglomeraciones de partículas de sílice que hacen que la radiación X emitida por el S del polímero se absorba por los átomos de Si de las partículas de sílice que lo rodea. En cualquier caso, las tendencias a lo largo de la serie son las mismas. La relación Si/S puede estar ligeramente sobre valorada. Cuando se calcula la relación atómica Si/S utilizando los datos de % Si (TXRF) y % S (análisis químicos), los valores finales

disminuyen ligeramente. En el caso del nanocomposite Si-APES-5-0.1, se obtiene prácticamente el valor teórico de 5.

También se estudió la estabilidad hidrotermal del catalizador Si-APES-5-0.1 durante sucesivos lavados en agua (muestras LAV 1, LAV 2 y LAV 3). Para ello, se colocaron *ca.* 500 mg de sólido en 5 mL de agua en un reactor y se calentó a 473 K durante 2 h. El sólido se filtró, secó en estufa y una muestra del mismo se envió a analizar. El resto del sólido se recuperó y de este modo se realizaron tres lavados. En lo que respecta a los análisis químicos y TXRF de los sólidos resultantes, los valores de % C parecen mantenerse constantes. En lo que respecta al % de S, se observa una pérdida ligera pérdida, aunque no concluyente, al mismo tiempo que la relación atómica C/S aumenta. Estos datos apuntan a una pérdida de azufre, debida, muy posiblemente, a una pérdida de cadenas débilmente unidas. El grado de sulfonación de las cadenas puede ser diferente, por lo que si se pierden preferentemente cadenas con un alto grado de sulfonación, es lógico admitir que la relación C/S aumentará.

Las aguas de lavado de las muestras LAV 1, LAV 2 y LAV 3 también se analizaron. En primer lugar se llevaron a sequedad para calcular la cantidad de materia perdida. Así pues, en el primer lavado un 11% del nanocomposite pasó a la fase líquida. Esta cantidad disminuyó a 3,7% y a 1,2% en los lavados sucesivos.

El análisis del sólido obtenido tras llevar a sequedad el agua del primer lavado fue analizado para obtener su composición C, H, N, S por análisis químicos. Los resultados se recogen en la Tabla 5.3. De acuerdo con el porcentaje de azufre presente y considerando, al igual que en el caso anterior, que el grado de sulfonación es del 100%, el APES constituye más de la mitad del sólido obtenido por evaporación de las aguas de lavado. Teniendo en cuenta el porcentaje de peso perdido en el primer lavado, la cantidad de azufre que se detecta en el agua de lavada corresponde a una pérdida de azufre del 1%. Este valor es comparable con la pérdida de azufre observada en el análisis del nanocomposite tras el lavado (0,3%). Tampoco se observa la presencia de N en las aguas de lavado, por lo que se deduce que la sílice funcionalizada con grupos amino se mantiene estable durante los lavados.

Tabla 5.3. Composición de las aguas de lavado.

Nombre	Análisis Químico Elemental				
	% C	% S	% N	At. C/S	% APES ^a
Sólido tras lavado	48,1	9,2	0,1	13,1	53,4
APES^b	58,2	17,4	0	8	100

^a Calculado a partir del porcentaje en S.

^b Valor nominal.

Todos estos datos vuelven a confirmar que la cantidad de materia perdida a partir del segundo lavado es muy baja, lo que seguramente está asociado a la presencia de APTES en la sílice que ancla el polímero y evita su lixiviación.

Asimismo se realizaron los análisis termogravimétricos de las muestras. El polímero APES puro presenta básicamente tres procesos de pérdida de peso correspondientes a la pérdida de agua adsorbida, a la pérdida de grupos sulfónicos y finalmente la descomposición de la cadena de poliestireno [154]. En la Figura 5.10 puede observarse que en todos los casos aparece un primer proceso de pérdida de peso (entre el 10% y el 15%) a temperaturas menores a 400 K que se debe al agua adsorbida, indicando que nos encontramos ante sólidos higroscópicos. Además de los procesos de pérdida de peso asociados a la presencia del polímero en la estructura del sólido, aparece superpuesta la eliminación de grupos hidroxilo de la sílice, de etanol ocluido en la estructura tridimensional de la sílice, y en su caso de grupo amino y aminopropil procedentes del APTES. Es interesante destacar que en todos los casos (incluyendo el polímero) los materiales son estables a la temperatura del tratamiento hidrotermal (473 K). Además, la evolución con la temperatura del catalizador Si-APES-5-0.1 es comparable a la del APES puro, pero parece que de alguna manera la interacción con la sílice o los grupos amino estabiliza el polímero, retrasando la aparición del primero de los procesos de descomposición (de 550 a 620 K). El resto de catalizadores, que presentan un porcentaje mucho menor de APES en su estructura, pierden cantidades de peso menores.

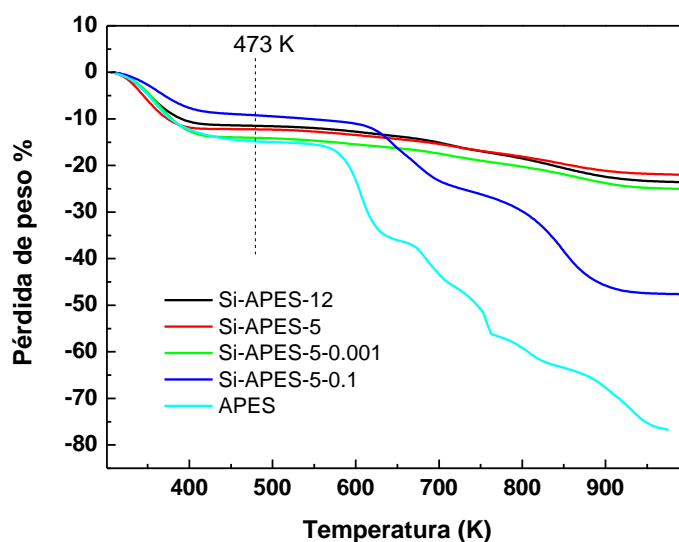


Figura 5.10. Análisis termogravimétricos de los nanocompuestos SiO₂-APES.

Para tratar de estudiar en mayor detalle las características de los sólidos obtenidos se realizaron los análisis texturales. Las isothermas de adsorción de nitrógeno de la serie de catalizadores se recogen en la Figura 5.11. La forma de las isothermas se pudo asignar inicialmente al tipo I, correspondiente a sólidos microporosos [176]; pero la suave pendiente observada para presiones por encima de 0,1 permitiría también asignarla al Tipo II. Esto es consecuencia de la presencia simultánea de microporos y mesoporos en el sólido.

La forma de los bucles de histéresis se corresponde con los de tipo H4. En el caso de la muestra Si-5 el bucle se cierra a presiones relativas de alrededor de 0,4 como consecuencia del vaciado brusco de los poros al llegar a esa presiones (fenómeno conocido como “tensile strength”) [177]. Puede observarse que en los nanocompuestos SiO₂-APES aquí estudiados el bucle no se cierra. Por el contrario, existe el denominado proceso de histéresis a baja presión. Este efecto está a menudo asociado con un hinchado inelástico de una estructura porosa no rígida durante el ciclo de adsorción [124], lo que en nuestro caso está asociado a la falta de rigidez de los poros

provocada por la presencia del polímero. También puede deberse al hecho de que la adsorción sea irreversible en el caso de tamaño de poros de tamaño similar al de las moléculas de adsorbato (N_2) [176]. Sin embargo, esta posibilidad puede descartarse porque en el sólido Si-5, exento de APES, el ciclo se cierra bruscamente, lo que indica que el proceso de histéresis a baja presión se debe a la presencia de APES en los poros.

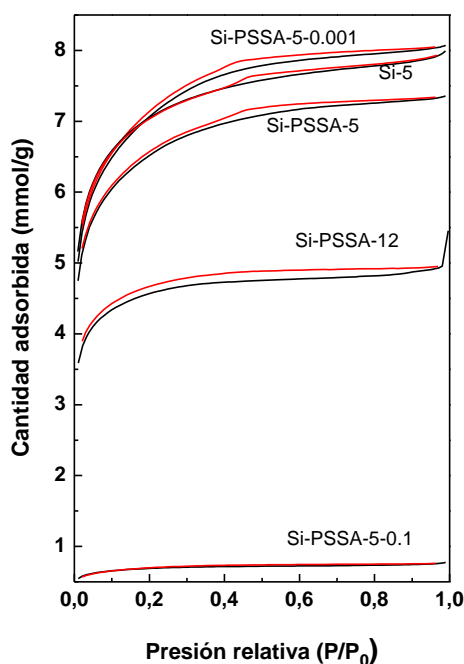


Figura 5.11. Isotermas de adsorción de N_2 de los nanocompuestos SiO_2 -APES.

En la Tabla 5.4 se recogen los datos más importantes del análisis textural. En estos sólidos la aplicación del método BET para calcular el área específica no es correcta, ya que este método fue desarrollado para el caso de sólidos con una contribución pequeña de microporos. De acuerdo a Rouquerol et al. [178], el valor obtenido de superficie específica utilizando el modelo BET debe considerarse más bien la cantidad de N_2 fuertemente retenido (CRF, “*capacidad de retención fuerte BET*”) que incluye la cantidad adsorbida en la superficie mesoporosa y la parte

correspondiente a la adsorbida en los microporos. Los valores de superficie específica se obtuvieron siguiendo este estudio [178]. Según este modelo no todos los datos de las isotermas son válidos para realizar el cálculo del área BET, sino que deben cumplir los siguientes requisitos.

- 1) El rango de presión elegido debe ser tal que al representar el término $n^*(P_0 - P)$ frente a P/P_0 , siendo n la cantidad adsorbida, P_0 la presión de saturación y P la presión, la pendiente sea positiva.
- 2) El valor de la intersección con el eje de ordenadas del tramo lineal elegido ha de ser positivo.

Por último se aplicó el método t-plot para distinguir entre los microporos y la superficie externa mesoporosa del sólido [179], teniendo en cuenta que el valor de área de microporos es en realidad el resultado de transformar la retención de N_2 en los microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) a un valor de superficie ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Se observa una gran similitud entre los catalizadores que tienen igual relación atómica Si/S (5) y bajo o nulo contenido en APTES (Si-5, Si-APES-5 y Si-APES-5-0.001). Estos tres sólidos poseen un área específica, área externa y área de microporos similares, lo que indica que tienen una textura semejante (excepto la histéresis a bajas presiones debida a la presencia de APES que se ha comentado anteriormente). Como las condiciones de preparación de los catalizadores, incluyendo la cantidad de grupos ácidos en el medio (el catalizador para las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores organosilanos para formar la sílice) son iguales en todos los casos, puede concluirse que un factor determinante de la textura final de la sílice es el pH de hidrólisis del TEOS para formar la sílice. Además, el contenido en APES de estos sólidos es nulo o bajo, por lo que no produce una modificación sustancial de la textura porosa con respecto a la del sólido sin APES (Si-5). En el sólido Si-APES-12, el área específica disminuye, aunque presenta una mayor relación entre las áreas de microporos y total. Por el contrario, la presencia de sílice funcionalizada con una cantidad importante de grupos aminopropil y por lo tanto de APES retenido tiene

efectos claros en la estructura porosa (muestra Si-APES-5-0.1). En este nanocomposite disminuye drásticamente el área específica tanto de meso como de microporos.

Tabla 5.4. Resumen de las características texturales más importantes de los nanocomposites SiO₂-APES.

Nombre	CRF ^a BET (m ² /g)	Área micro. t- plot (m ² /g)	Área ext. t- plot (m ² /g)	Microporos/total ^b
Si-5	591 ± 1	388	203	0,65
Si-APES-12	390 ± 1	292	98	0,75
Si-APES-5	542 ± 2	330	211	0,60
Si-APES-5-0.001	581 ± 3	319	261	0,55
Si-APES-5-0.1	59,1 ± 0,1	44	44	0,74
LAV 1	99,8 ± 0,5	23	76	0,23
LAV 2	232,8 ± 0,5	45	187	0,19
LAV 3	246,5 ± 0,5	30	215	0,19

^a Capacidad de retención fuerte.

^b Calculado como la relación entre el área de los microporos (t-plot) y la superficie específica total.

También se estudió el efecto de los tratamientos hidrotermales sobre el catalizador Si-APES-5-0.1. De acuerdo con los análisis químicos, se observó que la pérdida de material polimérico era pequeña y que se producía fundamentalmente en el primer lavado, mientras que en lavados sucesivos la carga de polímero no disminuía apreciablemente. En la Figura 5.12 se representan las isothermas de adsorción de N₂ del catalizador Si-APES-5-0.1 y los correspondientes lavados. Se aprecia que la isoterma de la muestra LAV 1 experimenta una profunda transformación con respecto a la de la muestra fresca. Un detalle muy llamativo es la progresiva conversión de la isoterma desde un tipo I (característica de un sólido microporoso) a una de tipo IV (característica de sólidos mesoporosos). Los lavados sucesivos producen cambios en la misma dirección pero no son tan intensos como los producidos en el primer lavado.

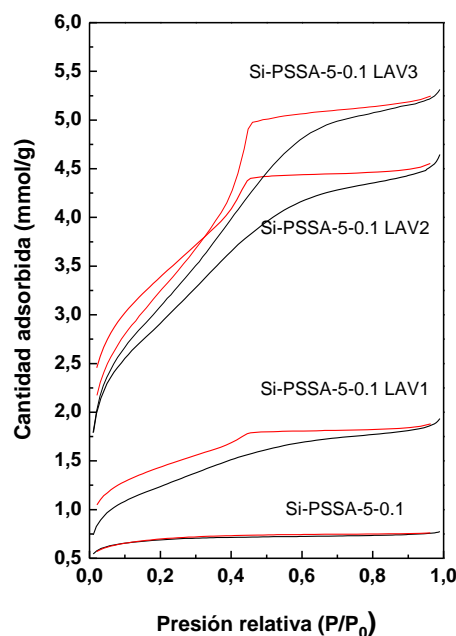


Figura 5.12. Isotermas de adsorción de N_2 del nanocomposite Si-APES-5-0.1 en sucesivos lavados.

A la vista de los datos recogidos en la Tabla 5.4, se confirma que existe un aumento significativo del área correspondiente a los mesoporos (pasa de $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para la muestra fresca a $215 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para LAV 3), mientras que el área correspondiente a los microporos se mantiene en el entorno de los $25\text{-}45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Un dato también interesante es que el bucle de histéresis, que adquiere la forma característica del tipo H2 asociado con sólidos en los que la distribución de tamaño y forma de poros no está bien definida [176], tampoco se cierra lo que indica que los poros son flexibles como consecuencia de la presencia de polímero en los poros. Finalmente, en la Figura 5.13 se representa la distribución de tamaño de poro para estas cuatro muestras calculada a partir de la rama de adsorción de la isoterma por el método BJH. Se ve claramente que en el nanocomposite Si-APES-5-0.1 existen poros por debajo de 20 \AA (microporos),

mientras que a medida que se aplica el tratamiento hidrotérmal, van apareciendo cada vez más poros con un diámetro medio de 30 Å de diámetro.

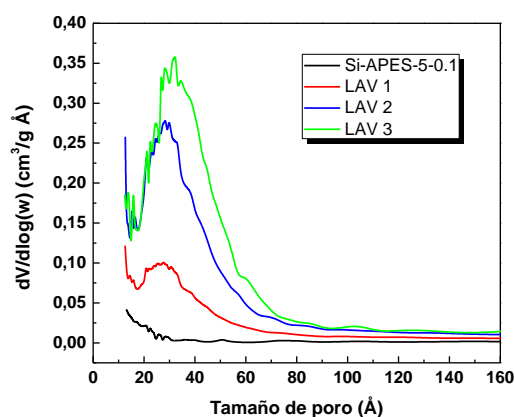


Figura 5.13. Distribución de tamaño de poro del nanocomposite Si-APES-5-0.1 en sucesivos lavados.

Resumiendo los datos de adsorción de N_2 , el tratamiento con agua caliente a presión produce un cambio importante en la textura porosa del catalizador, pasando de ser un sólido con un área específica moderada con una participación semejante de los micro y los mesoporos en el área total a un sólido de mayor área y fundamentalmente mesoporoso. Por lo tanto, el tratamiento hidrotérmal está generando una gran cantidad de mesoporos rellenos de polímero lo que puede repercutir en la accesibilidad a los centros activos.

Finalmente, para investigar en profundidad el proceso de pérdida de azufre en los lavados se llevaron a cabo análisis por espectroscopia Raman. Esta técnica proporciona información sobre el polímero APES, ya que en las condiciones seleccionadas la sílice no interfiere. En la Figura 5.14 se presenta el espectro Raman de la muestra Si-APES-5-0.1. La asignación de las bandas no está del todo clara, ya que existe cierta controversia [180-183]. Pero lo que parece claro es que las bandas a 1125 y 1037 cm^{-1} proceden de los grupos $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ y que la banda a 1008 cm^{-1} procede de enlaces C-C del anillo aromático. Las asignaciones que aparecen a continuación se

basan en el estudio de Edwards y colaboradores. Así pues, se observan las bandas correspondientes tanto a los grupos sulfónicos como al grupo estireno y cadena carbonada [183]. La presencia de grupos sulfonato (banda a 1037 cm^{-1}), además de los sulfónicos (banda a 1127 cm^{-1}), se explica por la hidratación de los mismos, ya que los sólidos son higroscópicos. De este modo el grupo sulfónico se encuentra disociado y se forma el ion hidronio.

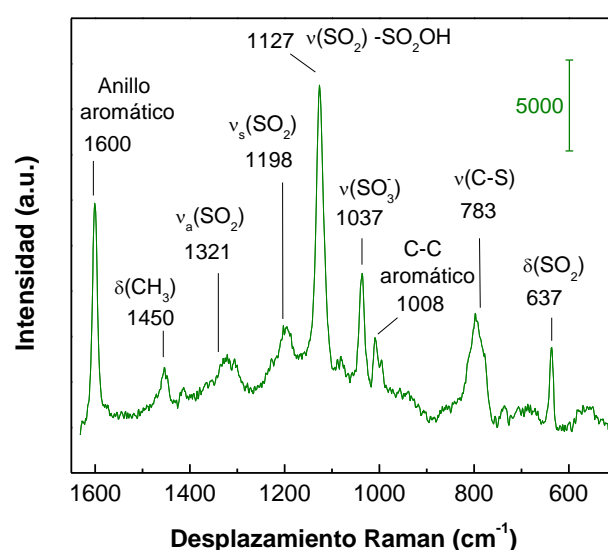


Figura 5.14. Espectro Raman del nanocomposite Si-APES-5-0.1

Igualmente se realizaron los espectros de los catalizadores tras los sucesivos lavados (Figura 5.15). Los espectros se han normalizado respecto a la banda a 1000 cm^{-1} de la muestra Si-APES-5-0.1. Las bandas detectadas son similares en todos los casos. En ningún caso se observa la formación de sulfonas, que deberían presentar una banda a 1155 cm^{-1} [183].

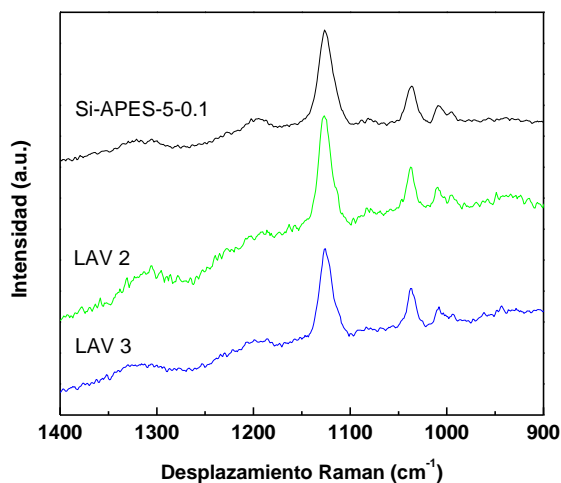
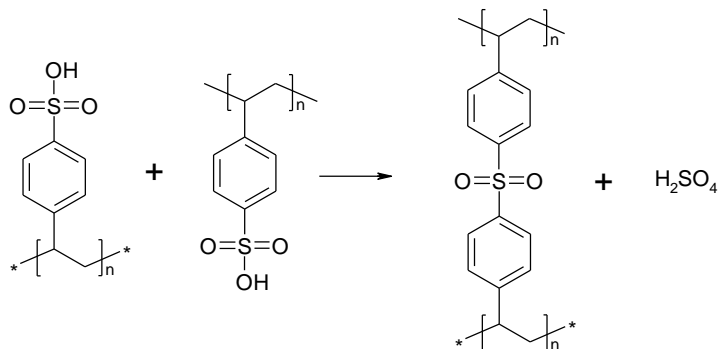


Figura 5.15. Espectros Raman del nanocomposite Si-APES-5-0.1 en sucesivos lavados.

Puede por lo tanto descartarse que como consecuencia del tratamiento a 473 K se formen sulfonas a expensas de los grupos sulfónicos, que resultaría perjudicial produciendo la desactivación del catalizador. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Esquema 5.2. Reacción de formación de sulfonas.

Además se calculó la relación de intensidades de las bandas para obtener información de la estabilidad del polímero tras el tratamiento hidrotermal. En la Tabla 5.5 se han calculado estas relaciones para cada muestra analizada. La primera columna,

I_{1127}/I_{1037} , nos da una idea del grado disociación del grupo sulfónico a sulfonato en la muestra. Diversos autores han empleado esta relación como una estimación de la acidez del polímero [183]. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta primera columna, puede afirmarse que no existen diferencias significativas tras el tratamiento hidrotermal. El resto de relaciones calculadas, I_{1127}/I_{1008} , I_{1037}/I_{1008} , $(I_{1127}+I_{1037})/I_{1008}$, se refieren a la cantidad de grupos sulfónicos respecto al anillo aromático de la cadena carbonada. En los dos casos analizados, al comparar cualquiera de estas relaciones de las muestras lavadas con las del nanocomposite sin lavar, se observa una disminución relativa de la intensidad de los grupos sulfónicos con respecto a la banda del anillo aromático a 1008 cm^{-1} (por ejemplo 2,39-2,33 frente a 3,39 para los datos de la última columna) lo que indica una pérdida relativa de grupos sulfónicos. Estos datos sugieren una pérdida de polímero. Es importante resaltar que para las muestras LAV 2 y LAV 3, estas relaciones de intensidad son semejantes lo que indica que la pérdida de azufre no avanza con el número de lavados. Todas estas conclusiones coinciden con las adelantadas por los análisis químicos.

Tabla 5.5. Medidas de la intensidad relativa de las principales bandas Raman.

Nombre	Relación intensidades de bandas Raman			
	I_{1127}/I_{1037} ^a	I_{1127}/I_{1008} ^b	I_{1037}/I_{1008} ^c	$(I_{1127}+I_{1037})/I_{1008}$ ^d
Si-APES-5-0,1	1,68	2,07	1,23	3,30
LAV 2	1,41	1,40	0,99	2,39
LAV 3	1,57	1,42	0,91	2,33

^a Relación sulfónico/sulfonato.

^b Relación sulfónico/anillo aromático.

^c Relación sulfonato/anillo aromático.

^d Relación grupos sulfónicos/anillo aromático.

De acuerdo con los datos de caracterización, se puede concluir que en el nanocomposite fresco, los poros están ocupados por las cadenas de polímero. En lo que respecta a la **estabilidad hidrotermal**, se ha visto que tras sucesivos tratamientos de dos horas a 473 K en agua se pierde sólo una parte del polímero, quedando retenido

una parte considerable del APES. La estructura porosa también experimenta una modificación profunda, dando lugar a un mayor número de mesoporos.

2.3.2. Propiedades catalíticas de los nanocomposites SiO₂-APES

Los catalizadores sintetizados se probaron en la reacción de deshidratación de xilosa para obtención de furfural en las condiciones del apartado anterior. En la Figura 5.16 puede observarse la cinética de reacción de los diferentes catalizadores.

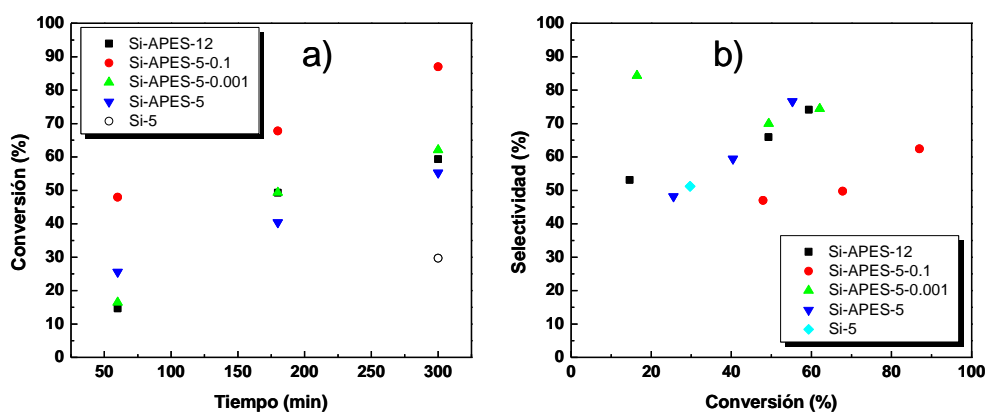


Figura 5.16. Actividad catalítica de los catalizadores de la serie Si-APES. (a) Conversión de xilosa y (b) efecto de la conversión en la selectividad. Condiciones de reacción: 150 mg de D-xilosa, 1,5 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, relación en peso xilosa/catalizador = 1,5, 443 K, 1000 rpm.

Puede observarse que el catalizador Si-APES-5-0.1, que es el que mayor contenido en APES posee, presenta una mayor actividad (87% de conversión de xilosa tras 5 h). El resto de catalizadores proporcionan unos resultados comparables (55-60% tras 5 h de reacción). La sílice sin APES (catalizador Si-5) convirtió un 30% de xilosa tras 5 h de reacción, valor totalmente comparable con el blanco sin catalizador. Por lo tanto puede afirmarse que los centros activos pertenecen al polímero sulfonado. En comparación con el APES utilizado en la primera parte del capítulo, (Figura 5.3) el valor de rendimiento a furfural obtenido por gramo de catalizador y tiempo fue $0,6 \cdot 10^{-3}$

mmoles $F \cdot g_{cat}^{-1} \cdot s^{-1}$ en el Si-APES-5-0.1 frente a $1,9 \cdot 10^{-3}$ mmoles $F \cdot g_{cat}^{-1} \cdot s^{-1}$ en el caso del APES soluble. Sin embargo, cuando estos datos se calculan en función del número de moles de azufre presentes en los catalizadores, el nanocomposite Si-APES-5-0.1 presenta una mayor actividad. Estos valores son $4,2 \cdot 10^{-4}$ mmoles $F \cdot moles S^{-1} \cdot s^{-1}$ para el nanocomposite frente a $3,8 \cdot 10^{-4}$ mmoles $F \cdot moles S^{-1} \cdot s^{-1}$ para el APES soluble (60 min de reacción en todos los casos). Estos resultados prueban que el centro activo es similar.

En lo que respecta a la selectividad a furfural (Figura 5.16b), en todos los casos se observa un aumento de la misma con la conversión. Este comportamiento es habitual cuando se emplean estas condiciones de operación [41]. Hay que resaltar que los valores de selectividad obtenidos con todos los catalizadores son muy elevados, 65-75%, lo que representa un resultado muy satisfactorio. El catalizador Si-APES-5-0.1, que como ya se ha visto fue el más activo, presentó una menor selectividad a furfural, aunque fue más activo en la conversión de xilosa. El resto de catalizadores, al igual que en el caso anterior presentaron un comportamiento semejante. Los valores obtenidos son análogos, incluso ligeramente mejores, que los obtenidos en el capítulo anterior. En el caso de los pirofosfatos de vanadilo se obtenía un rendimiento a furfural de 52% tras 4 h de reacción, y aquí se llega a 54% en 3 h. Asimismo se obtienen resultados comparables con otros catalizadores sólidos encontrados en bibliografía para similares condiciones de reacción [47-49, 52, 53, 57, 58, 69, 148].

Finalmente se estudió la posibilidad de **reutilización de los catalizadores**. Para ello se utilizaron en sucesivos ciclos catalíticos de reacción. Las reacciones se llevaron a cabo como en el caso anterior. Una vez transcurrido el tiempo necesario (60 min), el catalizador se separó por centrifugación y se lavó con agua dos veces y metanol para lavar los restos de reactivos y productos adsorbidos y evitar errores de medida en los ciclos siguientes.

En la Figura 5.17 se reflejan los resultados obtenidos tanto para conversión de xilosa (barras negras) y para rendimiento a furfural (barras rojas) en tres ciclos sucesivos de reacción con los catalizadores de la serie Si-APES. En los casos de los

catalizadores sin grupos aminopropil (Si-APES-12 y Si-APES-5, a y b), los valores de conversión y rendimiento caen a medida que se incrementa el ciclo de reacción. Sin embargo en el caso de los dos catalizadores con APTES en su síntesis (Si-APES-5-0.001 y Si-APES-5-0.1, c y d), especialmente el Si-APES-5-0.1, los valores de conversión y rendimiento durante los tres ciclos catalíticos se mantuvieron (para el Si-APES-5-0.1, *ca.* 30% conversión de xilosa y *ca.* 20% rendimiento a furfural, Figura 5.17d).

De estos resultados de actividad catalítica se deduce la importancia de incorporar el APTES a la síntesis del nanocomposite puesto que le da estabilidad a las propiedades catalíticas. Los datos de caracterización del Si-APES-5-0.1 muestran que pierde muy pocos centros activos con los tratamientos hidrotermales debido al anclaje del polímero a través de enlaces $R-SO_3^-NH_3^+-(CH_2)_3-SiO_2$. La estabilidad frente a la lixiviación de los centros activos en posteriores lavados es fundamental para explicar la estabilidad de los catalizadores y permitir su reutilización. Esta pérdida de centros activos se concentra fundamentalmente en el primer contacto con el agua caliente. Por lo tanto se debería esperar una pérdida de actividad en la segunda reutilización, puesto que el catalizador ha perdido parte de sus centros activos durante el primer ciclo. Sin embargo no se observa pérdida de actividad. El hecho de que el catalizador utilizado en el segundo ciclo tenga una mayor cantidad de mesoporos podría compensar la pérdida ocasionada por la lixiviación del polímero. La aparición de mesoporos podría facilitar el acceso de las moléculas a los centros activos.

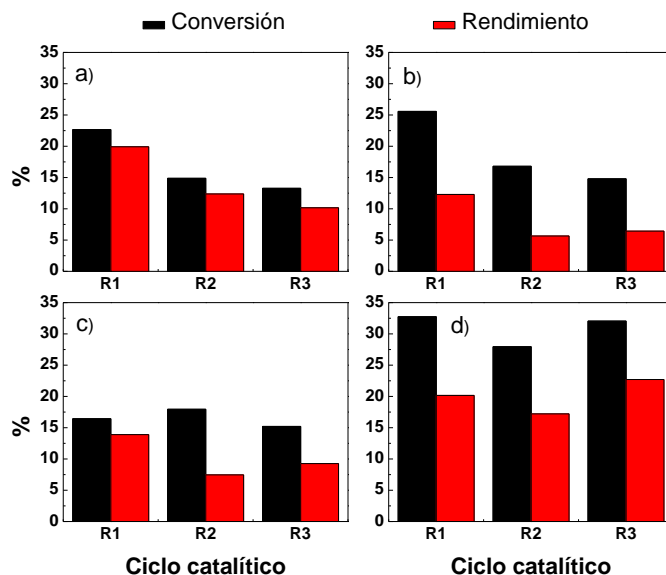


Figura 5.17. Reutilización de los catalizadores de la serie Si-APES. (a) Si-APES-12, (b) Si-APES-5, (c) Si-APES-5-0.001 y (d) Si-APES-5-0.1. Condiciones de reacción: 150 mg de D-xilosa, 1,5 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, relación en peso xilosa/catalizador = 1,5, 443 K, 1000 rpm, tiempo 60 min.

5.3. Conclusiones

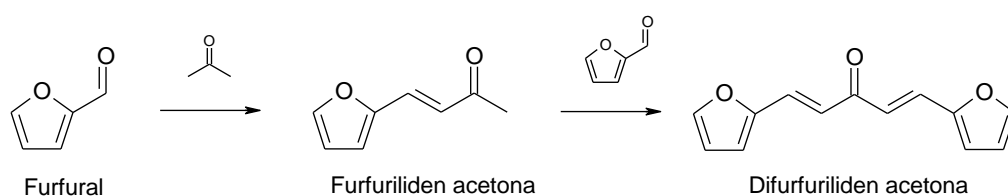
En este capítulo se ha estudiado un catalizador ácido, novedoso desde el punto de vista de su aplicación, que ha proporcionado excelentes resultados de conversión, selectividad y reutilización en la reacción de deshidratación de xilosa para obtención de furfural. La utilización del **ácido poliestirensulfónico (APES)** permitiría valorizar residuos de poliestireno.

Tras un tratamiento de acondicionamiento por ultrafiltración, el APES mantuvo su actividad en sucesivos ciclos de reutilización. La estabilidad térmica del polímero evita la degradación del mismo en las condiciones de reacción (443 K en agua y tolueno). En este caso se trata de un catalizador soluble en el medio, debido a su alto grado de sulfonación, que presenta la ventaja adicional de ser susceptible de una recuperación total por de ultrafiltración.

Además, también se ha logrado **heterogeneizar el polímero** sobre sílice. Se encontró un método simple que permite formar nanocomposite SiO₂-APES, atrapando el polímero en la red de sílice lo que hace posible la separación del catalizador del medio de reacción por filtración convencional. La presencia de sílice funcionalizada con grupos aminopropil (APTES en la síntesis) permite el anclaje mucho más eficaz del polímero APES sobre la sílice y contribuye a estabilizarlo.

Se estudió la estabilidad de uno de los catalizadores preparados realizando sucesivos lavados en agua a 473 K y se observó que, si bien pierde una pequeña cantidad de polímero en el primer lavado, esta cantidad permanece constante en los lavados sucesivos.

Las medidas de actividad catalítica de este nanocomposite SiO₂-APES (serie Si-APES) mostraron valores de actividad comparables a los del polímero en su forma soluble. Los catalizadores de la serie preparados con grupos aminopropil se pudieron reciclar sin pérdidas de actividad durante tres ciclos consecutivos.



BLOQUE DE RESULTADOS 2:

CONDENSACIÓN ALDÓLICA

6. CAPÍTULO 6: CONDENSACIÓN ALDÓLICA EMPLEANDO CATALIZADORES Mg-Zr-O OBTENIDOS POR COPRECIPITACIÓN^a

^a **I. Sádaba**, M. Ojeda, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, M. L. Granados. 2011.
Catalytic and structural properties of co-precipitated Mg-Zr mixed oxides for
furfural valorisation via aqueous aldol condensation with acetone.
Applied Catalysis B: Environmental 101, 638-648.

Índice

6.1. Preparación y caracterización de los catalizadores	149
6.1.1. Caracterización de los precursores catalíticos	151
6.1.2. Caracterización de los catalizadores frescos	155
6.2. Medidas de actividad catalítica	172
6.3. Efecto de las condiciones de reacción para el 0.5MgZr	179
6.4. Reutilización del catalizador	185
6.5. Conclusiones	191

En este capítulo se recogen los resultados más importantes obtenidos en el estudio de la condensación aldólica con catalizadores basados en óxidos mixtos Mg-Zr obtenidos por coprecipitación. Se han agrupado en varias secciones, una relativa a los datos de caracterización químico-física de los catalizadores preparados. La segunda tratará del estudio de la actividad de esos catalizadores en la reacción de condensación aldólica de furfural con acetona en medio acuoso y el estudio de las condiciones de reacción para el más activo. Finalmente, se mostraran los resultados de reutilización del catalizador y la caracterización de los catalizadores usados.

6.1. Preparación y caracterización de los catalizadores

Diversos autores han referido buenos resultados en esta reacción empleando catalizadores basados en óxidos de magnesio y zirconio preparados por coprecipitación, como se vio en la introducción [27, 28, 113]. Teniendo en cuenta estos datos presentes en bibliografía se escogió la metodología de **coprecipitación** descrita a continuación para preparar los catalizadores basados en óxidos mixtos de magnesio y zirconio [114, 184]. Se preparó una serie de precursores variando la fracción atómica de Mg/(Mg+Zr) desde 0 a 1; en la Tabla 6.1 se recogen los valores nominales de relación atómica Mg/Zr elegidos. La cantidad de magnesio presente modifica la basicidad del sólido [185] por lo que es interesante estudiar el efecto de esta variación en la actividad catalítica, así como en la estructura de los sólidos finales. El precursor se nombra anteponiendo la fracción molar atómica nominal al símbolo de los metales que están presentes. Se añade un “-p” para indicar que se trata del precursor.

Tabla 6.1. Resumen de los catalizadores preparados por coprecipitación y su composición.

Nombre	Nominal		ICP	
	At. Mg/(Mg+Zr)	At. Mg/Zr	At. Mg/(Mg+Zr)	At. Mg/Zr
1Mg- <i>p</i>	1,00	-	1	-
0.92MgZr- <i>p</i>	0,92	11,50	0,88	7,33
0.85MgZr- <i>p</i>	0,85	5,66	0,83	4,88
0.75MgZr- <i>p</i>	0,75	3,00	0,69	2,23
0.5MgZr- <i>p</i>	0,50	1,00	0,42	0,72
0.3MgZr- <i>p</i>	0,30	0,43	0,20	0,25
0.1MgZr- <i>p</i>	0,10	0,11	0,11	0,13
1Zr- <i>p</i>	0	0	0	-

Concretamente para la preparación de los catalizadores de la serie Mg-Zr se siguió el siguiente procedimiento que se ilustra en la Figura 6.1 [114].

- Se pesaron las cantidades correspondientes de los reactivos Mg (NO₃)₂·6 H₂O (Sigma, ≥98%) y ZrO(NO₃)₂·xH₂O (Alfa Aesar, 99,9% metal) en un vaso de precipitados y se disolvió en 1 L de agua destilada. Para conocer con exactitud la cantidad de moléculas de agua de hidratación del nitrato de zirconilo se realizó un estudio termogravimétrico previo del reactivo comercial.
- Se añadió 1 L de agua desionizada y se agitó. Hay que remarcar que no se llegó a disolución transparente total (quedaba color blanquecino) excepto en el caso del magnesio puro, por dificultad en la disolución total del nitrato de zirconilo.
- Se añadió con una bureta una disolución de NaOH (Sigma Aldrich, >98%) al 25% en peso con una velocidad de adición aproximada de 1 mL min⁻¹ hasta llegar a pH 10, mientras se agitaba a 500 rpm. Se comprobó durante 30 min que el pH seguía siendo 10 añadiendo más NaOH en caso necesario. El precipitado obtenido se dejó envejecer bajo agitación a 500 rpm durante 72 h.

- Se filtró el sólido a vacío y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado llegó a conductividad constante (aproximadamente 40-50 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Esto supone unos 5-10 L de agua.
- Se secó el sólido en estufa a 383 K durante 24 h y se guardó en atmósfera de N_2 . Los materiales así obtenidos se denominaron precursores.
- Para obtener el **catalizador**, se calcinó el precursor a 873 K durante 3 h en atmósfera controlada de 20% O_2/Ar (RT: 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, 32 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar y 8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2).

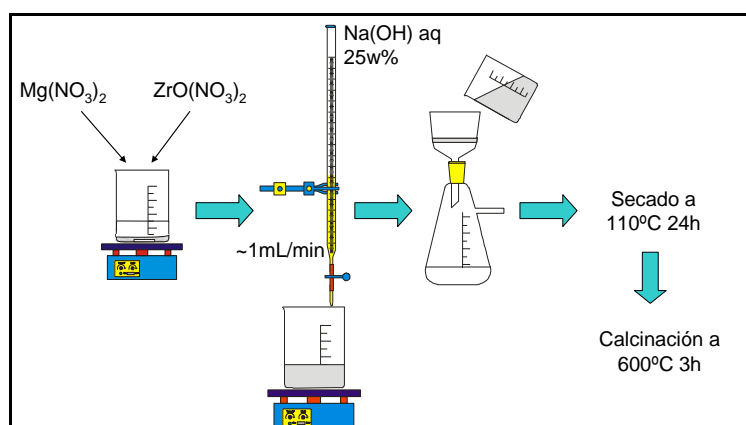


Figura 6.1. Procedimiento de preparación de los catalizadores Mg-Zr por coprecipitación.

Además, se preparó un catalizador con una relación $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Zr} = 0.5$ constituido por la **mezcla física** de los precursores. Para ello se tomaron las cantidades necesarias de los hidróxidos de magnesio y zirconio, se molieron y se calcinaron del mismo modo que los anteriores. Este catalizador se denomina con las letras MF detrás del nombre correspondiente a la composición.

6.1.1. Caracterización de los precursores catalíticos

Gracias a los resultados de **ICP-MS** pudo estudiarse la composición de los catalizadores preparados y compararla con la nominal. En la Tabla 6.1 se resumen los

datos obtenidos. Puede comprobarse que en todos los casos la cantidad de magnesio presente es menor que la teórica, probablemente porque durante la preparación del precursor los lavados con agua destilada fueron disolviendo parte del hidróxido de magnesio presente en la muestra. Efectivamente se comprobó que en ocasiones el valor de conductividad aumentaba con los lavados. Otra posibilidad es que a $\text{pH} = 10$ no haya precipitado todo el Mg^{2+} a $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

En lo referente a la caracterización estructural, en la Figura 6.2 se muestran los difractogramas de rayos X de la serie de precursores. Únicamente se vio por difracción de rayos X la existencia de reflexiones procedentes de una fase cristalina de hidróxido de magnesio (brucita) (Fichero PDF 01-076-0667), que va desapareciendo a medida que aumenta en contenido en zirconio de la serie. Sin embargo, el hidróxido de zirconio no se detecta por esta técnica debido a que presenta una estructura amorfa. La desaparición de la fase de brucita a medida que se incrementa el contenido en zirconio podría estar relacionada con el hecho de que el magnesio se encuentra formando otra fase amorfa junto con el zirconio.

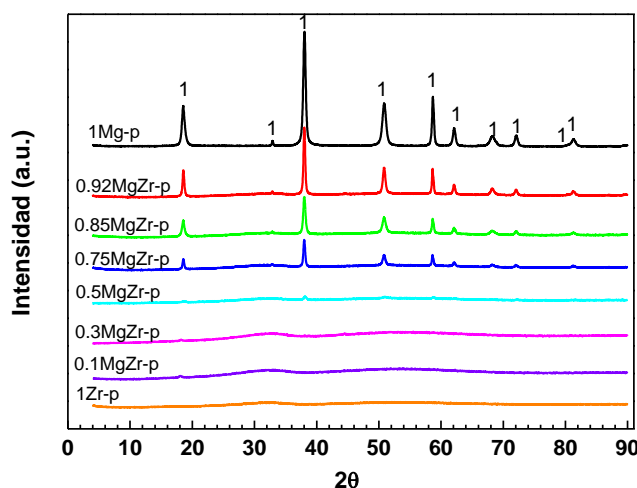


Figura 6.2. Difractogramas de rayos X de la serie Mg-Zr precursores. (1) brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

También se realizaron **análisis termogravimétricos, térmicos diferenciales y de gases desprendidos** para estudiar los procesos de descomposición de los precursores al calentarlos. En la Figura 6.3 se presentan los resultados del estudio TGA y TDA de la serie así como los resultados del análisis de los gases desprendidos durante el calentamiento mediante espectrometría de masas (EGA-MS). Sólo se representa el fragmento $m/q=18$, ya que es el fragmento que se desprende mayoritariamente. También se observaron procesos con desprendimiento de CO_2 ($m/z = 44$) hasta temperaturas de 800 K debidos a la descarbonatación de la muestra; pero fueron procesos menos intensos. Como puede apreciarse en los perfiles TGA, TDA y EGA-MS, en el caso de la muestra 1 Mg-*p* existe un proceso de pérdida de peso entre 600-700 K, principalmente debido a la deshidratación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO . A medida que aumenta el contenido en zirconio la intensidad de este proceso disminuye y desaparece para la muestra 1Zr-*p*. En este último caso el precursor presenta un proceso continuado de pérdida de agua entre temperatura ambiente y 700 K (mediante EGA-MS también se observó un proceso menor de pérdida de CO_2 a 470 K). En los óxidos mixtos estos dos procesos de pérdida de agua están superpuestos. Es importante resaltar que la pérdida de peso total en los catalizadores que poseen zirconio no concuerda totalmente con la teórica, y este efecto es más acusado cuanto mayor sea la proporción de zirconio presente. Esto se debe a que el hidróxido de zirconio que se forma no es estequiométrico ($\text{Zr}(\text{OH})_4$), sino que se trata de un oxihidróxido que polimeriza con una cantidad determinada de agua ($\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$) [186].

Los análisis térmicos diferenciales de las muestras con $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Zr} < 0.3$ muestran fundamentalmente un pico endotérmico a 650 K correspondiente a la pérdida de agua de la brucita. En los precursores Zr-*p* y 0.5MgZr-*p* se puede observar un segundo proceso exotérmico bien documentado para el oxihidróxido de Zr obtenido por coprecipitación y que se ha asignado a un cambio de fase correspondiente a la cristalización del precursor amorfo de zirconio a ZrO_2 tetragonal o cúbico [187-189]. Aparentemente, a medida que se incrementa la cantidad de magnesio este pico se desplaza a temperaturas mayores (de 730 a 870 K) y va perdiendo intensidad hasta

llegar a desaparecer para fracciones atómicas de magnesio mayores de 0,5. Esto se ha atribuido en este tipo de sistemas a la presencia de magnesio en la estructura del oxihidróxido de Zr amorfo inicialmente formado durante la coprecipitación [190].

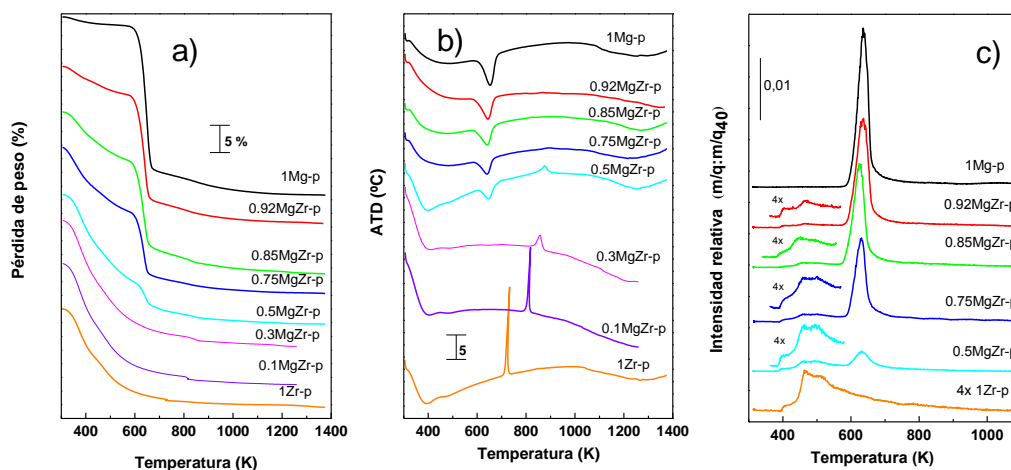


Figura 6.3. Estudio térmico de los precursores. (a) Perfiles de TG y (b) ATD y (c) análisis por espectrometría de masas de los gases emitidos (EGA-MS). Representación del fragmento $m/z=18$ dividido por el fragmento $m/z=40$ frente a la temperatura.

Para obtener más detalles relativos a las pérdidas de peso durante el calentamiento se analizaron los gases emitidos en un espectrómetro de masas. Pudo verse que mayoritariamente las pérdidas corresponden a agua desprendida durante la transformación de los hidróxidos a los óxidos correspondientes y se observan los dos procesos ya descritos en los análisis TGA y TDA: un primer procesos de deshidratación del oxihidróxido de Zr (desde temperatura ambiente hasta 700 K) y otro proceso casi superpuesto al anterior de deshidratación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (entre 600 y 700 K). Los resultados anteriores permiten establecer como temperatura de calcinación para los precursores 873 K. Esta temperatura es suficiente para descomponer los precursores casi en su totalidad.

6.1.2. Caracterización de los catalizadores frescos

Como en el caso anterior, la presencia de diferentes fases cristalinas se determinó mediante la técnica de difracción de rayos X. En la Figura 6.4 aparecen los difractogramas de la serie Mg-Zr. En el caso del catalizador 1Mg, el patrón de difracción se asigna a la periclasa cúbica (*c*-MgO), y en el caso del catalizador 1Zr se observa tanto la fase tetragonal como la monoclinica del ZrO₂. En los catalizadores con composición intermedia, se apreció que la posición de los picos de difracción de las fases con Zr se corresponde con un óxido mixto Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} con estructura de ZrO₂ cúbico. Aunque la distinción entre las fases tetragonal y cúbica del óxido de zirconio no es simple empleando difracción de rayos X, Castro y col. comprobaron por espectroscopia Raman que en óxidos mixtos magnesio zirconio con contenidos en magnesio de hasta 0,4 (expresado como fracción molar) se estabiliza la **fase cúbica** [190-192].

Como se puede ver claramente en la Figura 6.4b, las reflexiones de esta fase *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} se encuentran ligeramente desplazadas a valores mayores de ángulo de difracción con respecto a los del *t*-ZrO₂ puro. El desplazamiento demuestra que ha ocurrido una contracción de la estructura cúbica del óxido mixto con respecto a la estructura del *t*-ZrO₂ puro. Esta contracción revela la presencia de vacantes de oxígeno generadas para mantener la neutralidad eléctrica al sustituir los iones Zr⁴⁺ por Mg²⁺, que tienen el mismo tamaño [193]. Las posiciones de las reflexiones mostradas en la Figura se asignaron a una referencia correspondiente al óxido mixto con estructura cúbica y fórmula Mg_{0,20}O_{1,80}Zr_{0,80} (Fichero PDF 01-077-2156).

Por otro lado, se observaron picos de difracción correspondientes a la fase *c*-MgO en todos los catalizadores de la serie con fracción atómica Mg/(Mg+Zr) ≥ 0,5. La intensidad relativa de las reflexiones de la fase *c*-MgO se incrementó con el contenido en Mg, indicando la presencia de una fase más concentrada. Por lo tanto, la capacidad del ZrO₂ para acomodar iones Mg²⁺ en su estructura y formar el óxido mixto parece ser limitada, en coincidencia con los resultados de Castro y col. [190]. También se ha

podido deducir que las partículas de *c*-MgO detectadas por XRD son significativamente menores que las de *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}. Aplicando la ecuación de Scherrer a los picos a *ca.* 2θ=30.6 (*c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}) y 42.9 (*c*-MgO) de la muestra 0.92MgZr se obtienen unos valores de tamaño de partícula cristalina de 28.5 y 12.4 nm respectivamente.

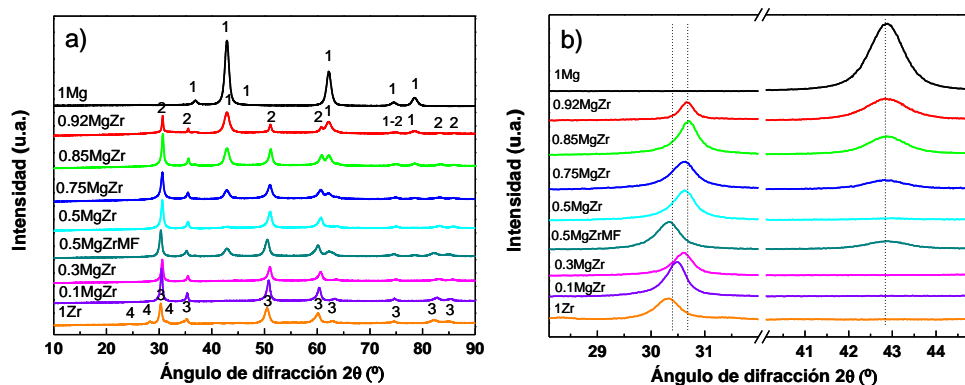


Figura 6.4. Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados. (a) 1 Periclasa (MgO con estructura cúbica), 2 Óxido magnesio-zirconio (estructura cúbica), 3 ZrO₂ tetragonal, 4 ZrO₂ monoclinico. (b) Ampliación de la zona 2θ 27-46°.

Es importante remarcar que las reflexiones de la fase *c*-MgO son menos intensas que las de la fase *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} como consecuencia del menor factor de scattering del Mg con respecto al Zr (menor número atómico del Mg frente al Zr). Esto provoca una menor intensidad de las reflexiones correspondientes a esta fase en los difractogramas que no debe ser confundida con una menor abundancia de dicha fase.

En la Figura 6.5 se muestran las imágenes TEM y los análisis por EDS (% atómico de metal) de algunas muestras representativas de la serie MgZr (0.1MgZr, 0.5MgZr y 0.92MgZr). En todos los casos, se detectó igualmente Cu de la rejilla portamuestras. En el caso de la muestra rica en Zr (0.1MgZr; Figura 6.5a) la composición química varía de partícula en partícula pero fue siempre cercana a la determinada por ICP-MS. De hecho, en el caso presentado en la Figura 6.5a, el valor obtenido por EDS fue del 7,2 at.%, muy cercano al 11 at.% obtenido por ICP-MS y

recogido en la Tabla 6.1. Teniendo en cuenta los datos de XRD estas partículas deben consistir en fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, ya que es la única fase presente en la muestra. En el caso del catalizador 0.3MgZr cabe esperar una situación similar.

Conforme se aumenta al contenido en Mg (0.5MgZr) pueden distinguirse dos tipos de partículas. Por un lado tenemos partículas ricas en Mg y por otro en Zr (Figura 6.5 b y c, respectivamente). En el caso b se muestra una partícula muy representativa conteniendo principalmente Mg que se asignó a la fase $c\text{-MgO}$. En todas las partículas de este tipo analizadas se encontró siempre Zr presente en concentraciones que variaron entre 0.5 y 10 at.%, según se determinó mediante la intensidad de las líneas Zr $K\alpha$. Es interesante remarcar en esta Figura 6.5b que la intensidad de la línea Zr $L\alpha$ (ca. 2,04 keV) es mucho menor que la correspondiente a las líneas Zr $K\alpha$ y $K\beta$ (a 15,7 y 17,7 keV respectivamente). La relación $L\alpha/K\alpha$ en la muestra 1Zr (no se muestran los datos) fue cercana a 4, mucho mayor que la encontrada en las partículas de la figura b, que fue menor que 1. El borde de absorción de la capa Mg K se encuentra a 1,3 keV, por lo que los fotones de la línea Zr $L\alpha$ deben ser absorbidos por los cationes Mg^{2+} presentes. Esto podría deberse a la presencia de partículas ricas en Zr localizadas en las inmediaciones de las partículas de $c\text{-MgO}$ en el análisis. Otra posibilidad consiste en que el $c\text{-MgO}$ se encuentre recubriendo las partículas ricas en Zr. Esta posibilidad es consistente con el modelo que será propuesto más adelante sobre la precipitación de partículas durante el proceso de preparación. La posibilidad que los cationes Zr se encuentren dentro de la red de $c\text{-MgO}$, dopando la estructura cúbica puede ser descartada, ya que no existen desplazamientos en la posición de las líneas de difracción de la fase $c\text{-MgO}$.

Figura 6.5c muestra una partícula más oscura representativa del otro tipo existente en la muestra 0.5MgZr, que contiene una concentración de Zr mucho mayor. Aunque la concentración varió según la partícula analizada, en todos los casos analizados se encontró un valor superior al 40 at.%. Se concluyó que estas partículas correspondían a la fase óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ observada por XRD. De hecho, la relación de líneas $L\alpha/K\alpha$ fue también menor que la encontrada en el caso de la muestra

de Zr puro, ya que los cationes Mg presentes en la estructura de óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ absorben parcialmente los fotones de la línea La del Zr.

La Figura 6.5 e y d muestra dos regiones muy representativas de las partículas observadas en la muestra 0.92MgZr: las que poseen un menor contraste, es decir, más claras, corresponden a $c\text{-MgO}$ y las más oscuras a $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Sin embargo, la concentración del primer tipo fue mucho mayor, según se vio tras analizar varias partículas de la muestra. Cuando se analizó una partícula representativa de fase $c\text{-MgO}$ (Fig. d), se obtuvo una señal muy débil de Zr $\text{K}\alpha$ por EDS, lo cual es indicativo de la presencia de una concentración muy pequeña de Zr en esta fase. Por el contrario, en el lado derecho del análisis por EDS en la Figura 6.5 e aparece una partícula representativa de la región más oscura. Este tipo es menos abundante y poseen gran cantidad de Zr, por lo que se asignan a la fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. La elevada concentración de Mg encontrada en estas regiones cuando se compara la fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ de muestras con mayores contenidos en Zr (Fig. c) se debe seguramente a la presencia de partículas de MgO detrás (y/o encima) de las partículas con fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. En resumen, estos resultados de TEM generalmente concuerdan con los datos de XRD. La muestra 0.1MgZr sólo presenta partículas de óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, mientras que para concentraciones de Mg mayores aparecen partículas de $c\text{-MgO}$. A medida que la concentración de Mg se incrementa estas partículas $c\text{-MgO}$ se convierten en predominantes. Los resultados de TEM también sugieren la presencia de un núcleo interno de partículas de óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ embebido o rodeado por partículas de $c\text{-MgO}$.

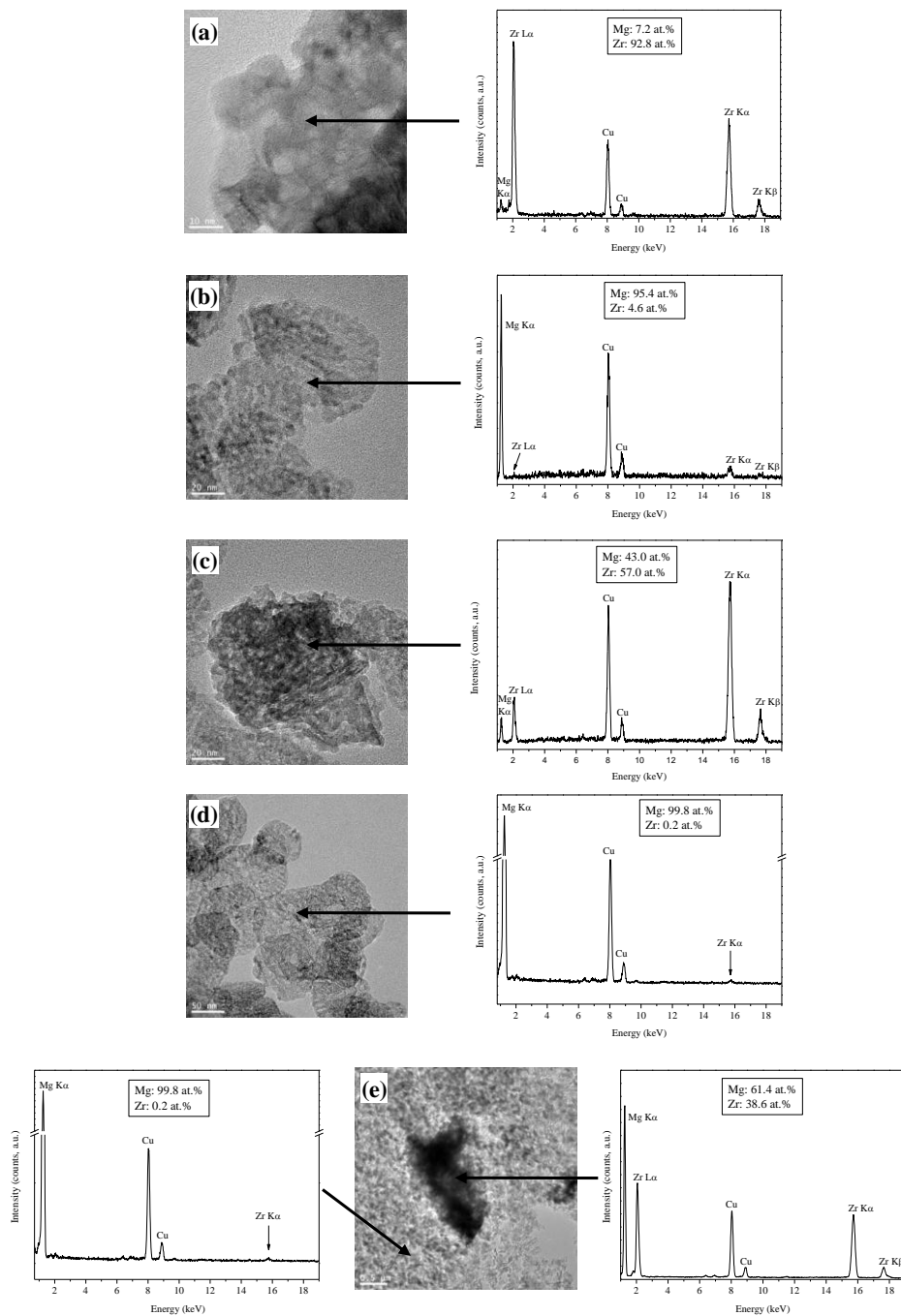
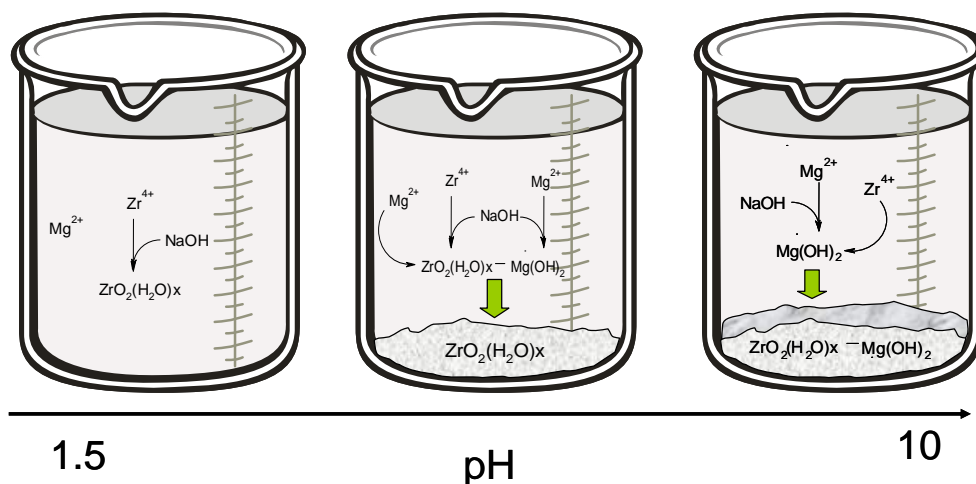


Figura 6.5. Imágenes TEM y análisis EDS (zona de análisis indicada con la fecha) de las muestras (a) 0.1MgZr, (b y c) 0.5MgZr y (d y e) 0.92MgZr.

Teniendo en cuenta los resultados hasta ahora obtenidos, el método de preparación utilizado para precipitar los precursores y el pH partir del cual comienza a precipitar el Zr^{4+} y el Mg^{2+} podemos sugerir el siguiente escenario de formación de los precursores (Esquema 6.1). Al comenzar la adición de agente precipitante el pH inicial de la disolución de los nitratos de los metales es ácido, entre 1,5 y 3 en función del contenido en $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A medida que se va añadiendo NaOH comienza a precipitar fundamentalmente oxihidróxido de Zr ($\text{Zr}(\text{OH})_4$ y/o $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$, [194]) que evidentemente puede contener algo de Mg^{2+} , bien porque se adsorba sobre el precipitado o bien porque se produzca una mínima precipitación de este catión. A medida que se va añadiendo la disolución de NaOH irá precipitando el Zr^{4+} , el pH aumentará y la disolución se irá enriqueciendo en Mg^{2+} y empobreciendo en Zr^{4+} . Cuando haya precipitado casi todo el Zr^{4+} , el pH aumentará de manera más rápida hasta que se alcance el pH necesario para comenzar a precipitar de manera masiva el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Este proceso terminará de arrastrar el zirconio todavía presente en la disolución.

En definitiva, como consecuencia del método de precipitación (adición de NaOH a la disolución de nitratos y subida progresiva del pH) es razonable pensar que se obtienen fundamentalmente dos tipos de sólidos. Un primer tipo que precipita a valores bajos de pH, que es fundamentalmente oxihidróxido de Zr y que contiene una cantidad variable de Mg. Posteriormente por calcinación de este tipo de sólido se originará una estructura de óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Además aparece un segundo tipo de sólido que precipita a pH mayores y es fundamentalmente $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y que, como se ha indicado anteriormente, puede contener una pequeña cantidad de Zr^{4+} que aún no había precipitado. Éste último tipo origina $c\text{-MgO}$ tras la calcinación. Como ya se ha comentado, la difracción de rayos X no permitió observar ningún efecto de la presencia de Zr^{4+} en el MgO porque la concentración de éste debe de ser muy pequeña. Estos dos tipos de fases no tienen una composición fija sino que va cambiando su contenido en Mg o Zr a medida que el pH va aumentando.



Esquema 6.1. Proceso de precipitación de magnesio y zirconio con adición de NaOH.

La identidad y concentración de las especies químicas presentes en la superficie de los sólidos se confirmó por XPS. En la Figura 6.6 se representan los espectros de XPS de los sólidos para los niveles Mg 2s, Zr 3d y O 1s. Aunque en el caso del magnesio el nivel más frecuente es el 2p, en este estudio no pudo emplearse porque en esa zona también existe señal del nivel electrónico Zr 4s, por lo que se obtendría un espectro complejo resultante de los niveles Mg 2p y Zr 4s. Además, en la Tabla 6.2 se recogen los resultados más relevantes de este análisis. En todos los casos la relación atómica Mg/Zr detectada por XPS es muy superior a la obtenida por ICP-MS. Este efecto fue menos intenso en el caso de las muestras 0.1 y 0.3MgZr, en las que sólo se observó óxido mixto $c-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}$. Este efecto también se ha observado en otros óxidos mixtos preparados por el método del citrato [190]. Este efecto fue mucho más intenso en las muestras con fracciones atómicas nominales $Mg/(Mg+Zr) \geq 0,5$. Hay que recordar que el valor obtenido a partir de los experimentos ICP-MS es un valor másico, mientras que en el caso de XPS el valor se corresponde con la concentración media de las capas más superficiales (alrededor de algunos nanómetros) del sólido. Este efecto de enriquecimiento en Mg tiene un origen complejo dependiendo de la

composición del sólido. Como se describió en el modelo de precipitación propuesto anteriormente, la precipitación del Mg tiene lugar una vez se ha consumido la mayor parte del Zr. Como resultado, el óxido de magnesio recubre un núcleo rico en Zr. Otra posibilidad que hay que tener en cuenta es que, según se vio por XRD teniendo en cuenta la anchura de las reflexiones, el tamaño de partícula de la fase *c*-MgO es mucho menor que en la *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}. Esto implica que la relación entre magnesio superficial y másico será grande, y por lo tanto la señal de XPS producida. La presencia de carbonatos es pequeña puesto que la relación de Mg frente a C en carbonatos fue siempre superior a 15. De modo que se comprobó la eficacia del método de protección de las muestras antes del análisis.

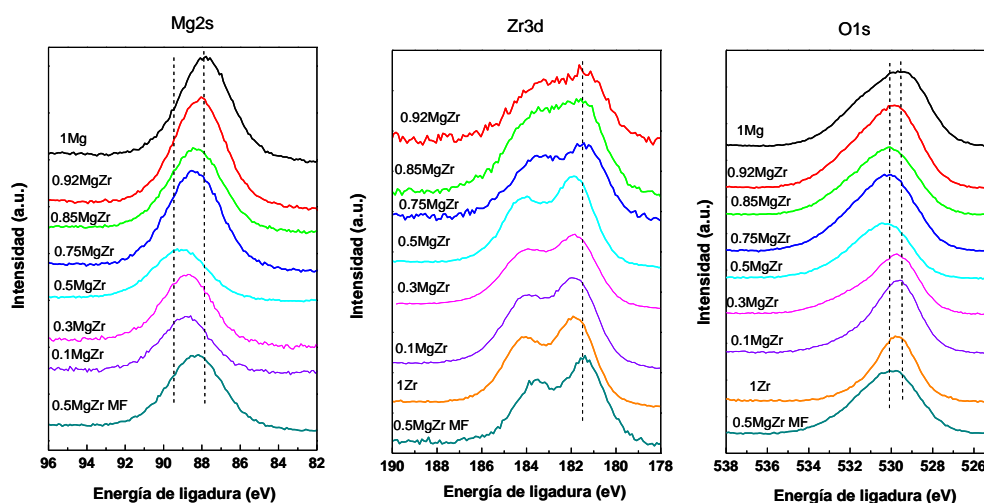


Figura 6.6. Espectros de XPS de los sólidos $x\text{MgZr}$. Regiones: Mg 2s, Zr 3d y O 1s.

Tabla 6.2. Resultados de los análisis por XPS de los catalizadores.

Nombre	Energía de Ligadura (eV)			XPS Mg/Zr ^a
	Mg 2s	O 1s	Zr 3d _{5/2}	
1Mg	87,8	529,3	-	-
0.92MgZr	88,1	529,8	181,4	129,6 (7,3)
0.85MgZr	88,3	530,1	181,5	42,6 (4,9)
0.75MgZr	88,4	530,1	181,3	50,9 (2,2)
0.5MgZr	89,1	530,3	181,8	2,7 (0,7)
0.5MgZr MF	88,3	529,7	181,3	26,3
0.5MgZr LIX	88,3	529,5	181,7	0,2
0.3MgZr	88,7	529,7	181,7	0,3 (0,25)
0.1MgZr	88,7	529,6	181,7	0,2 (0,1)
1Zr	-	529,7	181,8	-

^a Entre paréntesis el valor de Mg/Zr obtenido por ICP-MS (ver Tabla 6.1)

A partir de los datos de la Figura 6.6, se puede deducir claramente que en el caso del Mg 2s existe un desplazamiento a mayores valores de energía de ligadura (BE) a medida que se incrementa el contenido en zirconio de los sólidos. La BE pasa a ser de 87,8 eV en 1Mg a 89,1 eV en el 0.5 MgZr. Este efecto sugiere que en los sólidos $x\text{MgZr}$ con $x \geq 0,5$ poseen especies superficiales de Mg^{2+} diferentes de las existentes en el $c\text{-MgO}$ puro. Por lo tanto, se planteó la hipótesis de que estas mayores energías de enlace reflejasen la presencia de sitios Mg-O-Zr en la superficie del óxido de magnesio como consecuencia de la presencia de Zr^{4+} . Este efecto fue pequeño en la muestra 0.92MgZr ya que no existen demasiados cationes Zr en la superficie, y la mayoría de los cationes Mg se encuentran rodeados por cationes Mg. No obstante, en el caso de las muestras más ricas en Zr, especialmente la 0.5MgZr, este efecto fue más evidente.

Por otro lado, el nivel Mg 2s en el espectro de las muestras 0.3 y 0.1MgZr se localizó a 88,7 eV, un valor ligeramente por debajo del de la muestra 0.5MgZr. Más adelante se discutirá que la energía de ligadura del nivel Mg 2s en la muestra 0.5MgZr

no debe confundirse con el de las muestras 0.1 y 0.3MgZr. La posición de este nivel se asignará a especies diferentes de Mg^{2+} , en este caso en el óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$.

Para el caso del Zr 3d, en la muestra sin Mg (1Zr) se distinguen claramente los dos niveles Zr 3d_{3/2} y Zr 3d_{5/2} a 184 y 181,8 eV respectivamente [195]. Se tabuló exclusivamente el nivel Zr 3d_{5/2} para facilitar la lectura. En el caso de las muestras 0.1 y 0.3MgZr, en las cuales sólo se observó óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, las posiciones encontradas fueron similares a las del ZrO_2 lo que indica que la presencia de Mg en el óxido mixto no produce un desplazamiento en el nivel Zr 3d. En el catalizador 0.5MgZr, la señal de Zr también se localizó en la misma posición. En el resto de las muestras, la intensidad de los picos de Zr 3d fue muy débil ya que la fase $c\text{-MgO}$ se encuentra recubriendo las partículas de óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. La forma de los picos es diferente a la observada en las muestras $x\text{MgZr}$ con $x < 0,5$ y lo que es más, los picos se encuentran claramente desplazados a mayores BE, indicando que la naturaleza química de las especies Zr^{4+} en esas muestras es diferente de la existente en el ZrO_2 puro y en el óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. La naturaleza química de este Zr^{4+} está relacionada con la presencia de sitios Mg-O-Zr en el $c\text{-MgO}$ y será discutida más adelante.

Por último, en el nivel O 1s de la muestra 1Mg se puede apreciar una asimetría del pico que indica la presencia de dos componentes: un pico principal a valores de BE menores (529,5 eV) asignado al oxígeno de red (O^{2-}), y un hombro a mayores BE (531,5 eV) correspondiente al oxígeno en grupos hidróxidos [196]. En las muestras que contienen Zr, el pico del O 1s presenta además las componentes derivadas del óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Por lo tanto para simplificar se tabuló solamente el máximo del pico O 1s en las diferentes muestras. La energía de ligadura del nivel O 1s de la serie $x\text{MgZr}$ se desplaza a mayores valores a medida que aumenta la cantidad de zirconio en el sólido, hasta 530,3 eV en el caso de la muestra 0.5MgZr. Esta tendencia fue similar a la observada en el pico Mg2s y puede asignarse de nuevo a la presencia de especies Mg-O-Zr en la superficie del óxido de magnesio como consecuencia de la presencia de Zr^{4+} sobre la superficie de $c\text{-MgO}$. Por otro lado, la posición y forma del pico en el

caso de las muestras 0.1 y 0.3MgZr fue similar al del ZrO_2 a 529,7 eV. Este hecho indica que en el óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ los parámetros de XPS de los aniones O^{2-} son similares a los encontrados en ZrO_2 , y que la presencia de Mg en el óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ no tiene un efecto observable en lo que respecta a la posición del O 1s.

Los análisis de la mezcla física (0.5MgZr MF) mostraron que los valores de BE de los niveles Mg 2p y O 1s se corresponden con los óxidos puros. En el caso del Zr 3d su valor de BE está desplazada hacia menores valores con respecto a los del ZrO_2 puro.

Finalmente, para intentar asignar correctamente los diferentes espectros obtenidos en el análisis por XPS se sometió a los catalizadores 0.5MgZr y 0.5MgZr MF a un **proceso de disolución o lixiviado** del MgO mediante un ataque ácido. El objetivo de este experimento fue tratar de eliminar selectivamente la fase de óxido de magnesio, mientras que el óxido mixto permanece inalterado. De este modo se pueden comparar los valores de BE y sacar conclusiones sobre qué energías de ligadura presentan los niveles de Mg 2s, Zr 3d y O 1s en MgO, en ZrO_2 y en el óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Se empleó como agente lixivante una disolución de ácido clorhídrico 0,1 M. Una vez completada la lixiviación, se realizó un estudio de XRD de estos sólidos. Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la Figura 6.7 en el rango de ángulos de difracción (2θ 28-45°). En el caso de las muestras sometidas a proceso de lixiviación, se ha añadido LIX al nombre del catalizador. Las gráficas fueron normalizadas respecto al pico principal de la fase óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ (30°). Se puede observar que la fase $c\text{-MgO}$ se disuelve completamente en las dos muestras tras el ataque con ácido ya que el pico a 43° correspondiente a la cara (200) del $c\text{-MgO}$ desaparece completamente. También hay que resaltar que no se observan cambios en los picos correspondientes a la fase de óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ tras la lixiviación. Aparentemente este hecho parece indicar que no se extrae el magnesio del óxido mixto puesto que no cambia sus parámetros de red.

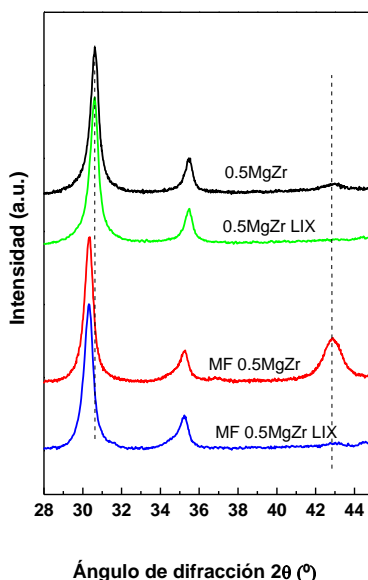


Figura 6.7. Difractogramas de rayos X de los sólidos 0.5MgZr y MF 0.5MgZr, sus correspondientes y lixiviados (LIX).

Los análisis de XPS de las muestras 0.5MgZr y de la 0.5MgZr-LIX se presentan en la Figura 6.8. El efecto de la lixiviación de la capa más externa de óxido de magnesio también puede detectarse teniendo en cuenta la disminución de la intensidad del pico Mg 2s y de la alta intensidad del nivel Zr 3d. Es más, puede observarse que la señal correspondiente al Mg 2s no desaparece completamente en el caso del catalizador 0.5MgZr-LIX, ya que el ácido no ataca las especies Mg^{2+} presentes en la fase de óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Puede detectarse claramente que la posición del nivel Mg 2s en 0.5MgZr-LIX se desplaza hacia valores de energías de ligadura menores tal y como sucedió pasar del catalizador 0.5MgZr a los sistemas 0.3 y 0.1 MgZr (Figura 6.6 a). Este hecho indica que las especies de Mg en la superficie de la muestra 0.5MgZr sin tratar son diferentes de los encontrados en la fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Los resultados son consistentes con el modelo propuesto anteriormente que supone que existen sitios Mg-O-Zr en la superficie del óxido de magnesio en los sólidos $x\text{MgZr}$ con $x \geq 0,5$, debido a

la presencia de especies de óxido de zirconio sobre la superficie del *c*-MgO. Con todos estos datos, en la Tabla 6.3 se resumen los valores de energía de ligadura encontrados para cada especie de magnesio.

Tabla 6.3. Resumen de las energías de ligadura encontradas experimentalmente para el Mg 2s en las diferentes fases presentes en el catalizador.

Especie Mg	Energía de ligadura (eV)
<i>c</i> -MgO	87,8
<i>c</i> -Mg _x Zr _{1-x} O _{2-x}	88,3
Mg-O-Zr en <i>c</i> -MgO	89,1

En el caso del Zr 3d, no se observa cambio en la posición del pico tras la lixiviación lo que confirma que no se ha alterado la composición del óxido mixto. La mayor intensidad del pico del Zr tras lixiviación se debe a eliminar el MgO que recubre las partículas del óxido mixto. Tampoco existe variación en la posición del nivel O 1s, lo que implica que el O²⁻ de red de la fase mixta no experimenta desplazamiento.

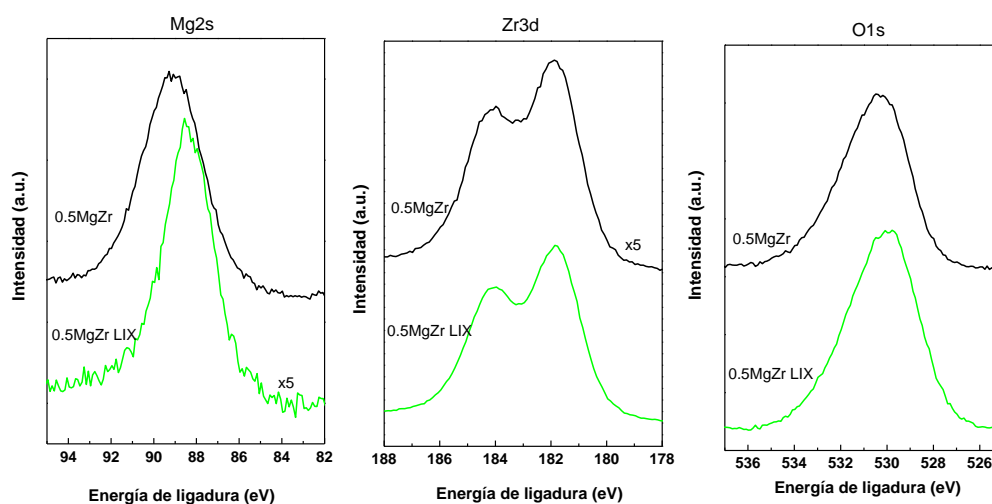


Figura 6.8. Espectros XPS de los sólidos 0.5MgZr y 0.5MgZr lixiviado en los niveles Mg 2s, Zr 3d y O 1s.

Otro valor a destacar es el obtenido en la relación superficial Mg/Zr que figura en la Tabla 6.2. Una vez lixiviada la fase de óxido de magnesio, la cantidad de magnesio presente supone un 14% del total de átomos metálicos. Un estimación indica que se correspondería con un óxido mixto de composición $\text{Mg}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_{1,86}$.

Así pues, teniendo en cuenta todo lo anterior, los desplazamientos observados en la Figura 6.6 se pueden explicar de la siguiente manera. Al aumentar el contenido en zirconio el nivel Mg 2s se desplaza a valores mayores de energía de ligadura como consecuencia de la presencia de iones de Zr^{4+} en la superficie del *c*-MgO. En el caso del nivel Zr 3d aparece un desplazamiento hacia menores valores de energía de ligadura debido a la interacción de los iones Zr^{4+} con los de Mg^{2+} del *c*-MgO. Por otro lado no se observa desplazamiento químico en los niveles Mg 2s y Zr 3d de los cationes contenidos en la fase de óxido mixto *c*- $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$.

Los resultados de XPS indican que para aquellos catalizadores con una relación atómica $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr}) \geq 0,5$, el MgO es la fase predominante en la superficie del catalizador al comienzo de la reacción. Sin embargo, para altos contenidos en zirconio (relaciones atómicas $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr}) \leq 0,3$) la fase de óxido mixto *c*- $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ estará expuesta en la superficie del catalizador.

Para terminar de verificar este modelo se tendrán en cuenta los datos texturales deducidos de las isothermas de adsorción de N_2 . La Figura 6.9 muestra las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre los catalizadores. En todos los casos los catalizadores presentan isothermas de tipo IV de acuerdo con la clasificación BDDT. Este tipo de isothermas son características de sólidos mesoporosos. La muestra 1Mg presenta un ciclo de histéresis tipo H3 que se ha asignado a muestras con poros interparticulares en forma de rendija. En el otro extremo se encuentra el catalizador 1Zr en el que el ciclo de histéresis es de tipo H2 que se ha asociado comúnmente con estructuras mesoporosas interconectadas de forma no definida [176]. La diferencia en las isothermas de 1Mg y 1Zr no es más que la consecuencia de ser dos tipos de sólidos con diferente textura, así como distintos modos de aglomeración de partículas con diferente morfología. Para el sólido 0.5 MgZr, la isoterma de adsorción es muy

parecida a la del 1Zr, lo que está de acuerdo con lo encontrado por XRD que mostraba que en este sólido se detectaba mayoritariamente óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Sin embargo la isoterma del catalizador 0.75MgZr se corresponde con una superficie cuya textura está dominada por la de MgO, aunque todavía se pueden apreciar algunas de las características de la isoterma de óxido tipo ZrO_2 . Para las muestras 0.85MgZr y 0.92MgZr la isoterma está definitivamente definida por el tipo correspondiente a MgO, aunque evidentemente esta se corresponde con un sólido que tiene menor superficie específica y menor volumen de poro lo que se explica teniendo en cuenta que una fracción del sólido es óxido mixto de Mg-Zr con estructura de ZrO_2 cúbica. En cualquier caso, la superficie de aquellas muestras con Mg y Zr, y en las que se detecta MgO está definida por las propiedades texturales del MgO: es decir se confirma la hipótesis de que aunque haya cristales de óxido mixto Mg-Zr con estructura tipo ZrO_2 , el MgO parece estar recubriendo a estos cristales.

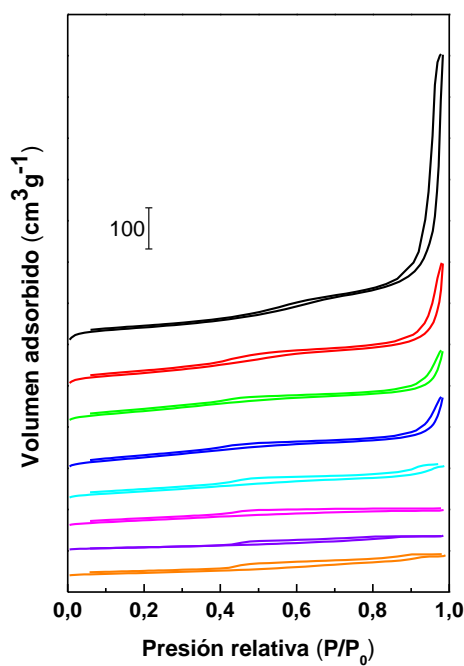


Figura 6.9. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K obtenidas con las muestras *x*MgZr tratadas en 20% vol O₂/Ar a 873 K durante 3h.

En la Figura 6.10 se recogen los principales datos de la caracterización textural mediante isothermas de adsorción de nitrógeno tras activación en flujo. Se ha representado con una línea discontinua el área que presentarían los sólidos si se tratara de una mezcla de los dos óxidos puros. Puede observarse que para las muestras con contenido en Zr muy alto (muestras 0.1 y 0.3MgZr), el área superficial es mucho menor que las de las muestras más ricas en Mg. Además, en todos los casos el área obtenida es mayor que la teórica que se obtendría si el sólido fuera una mezcla física de MgO y ZrO₂, lo que está también de acuerdo con la presencia de fases diferentes según lo observado por XRD. El diámetro medio de poro sigue la tendencia opuesta: la incorporación de pequeñas cantidades de Zr ya hace disminuir considerablemente el tamaño medio de poro. La muestra 0.75MgZr presenta un tamaño de poro semejante al

del catalizador 1Zr. Aunque la superficie del sólido esté dominada por las características del MgO, la presencia del óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ es todavía patente.

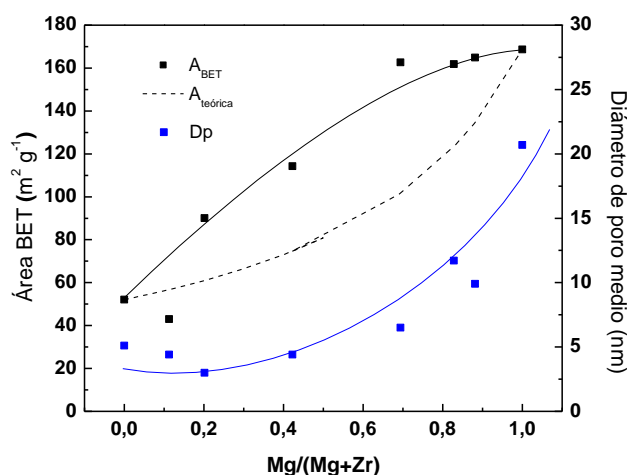
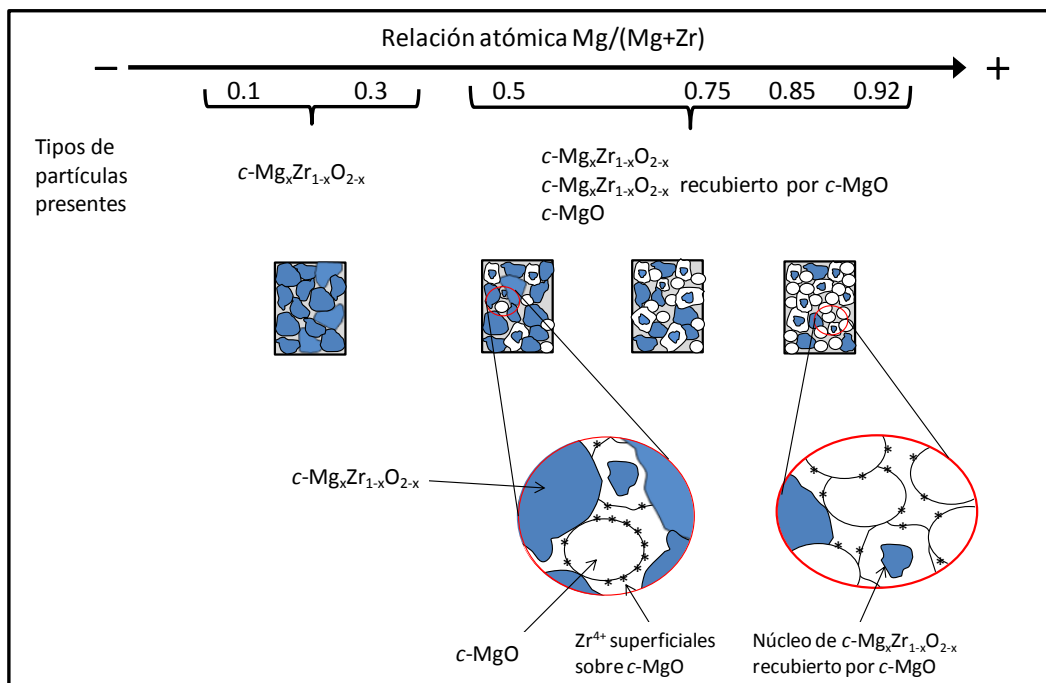


Figura 6.10. Caracterización textural de las muestras $x\text{MgZr}$ tratadas en 20% vol O_2/Ar a 873 K durante 3h. La línea discontinua indica el área teórica a partir de la composición obtenida por ICP-MS.

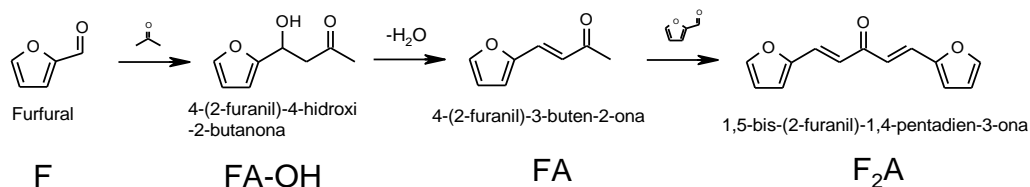
En el Esquema 6.2 se resumen las principales conclusiones sobre las fases y las especies superficiales presentes en las diferentes partículas de los catalizadores $x\text{MgZr}$. Para $x \leq 0,3$, sólo existen partículas con la fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, por lo tanto existen sitios Zr-O-Zr y Mg-O-Zr en su superficie asociados a dicho óxido mixto. En el caso de $x \geq 0,5$, existen diferentes tipos de partículas: con estructura $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ y con $c\text{-MgO}$. Es muy probable que algunas partículas de $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ se encuentren recubiertas por una capa superficial de $c\text{-MgO}$. Asimismo, en la superficie de la fase $c\text{-MgO}$ existen sitios Mg-O-Mg pero también sitios Mg-O-Zr como consecuencia de la presencia de iones Zr^{4+} . Estos iones Zr^{4+} en la superficie del MgO pueden encontrarse en forma de iones aislados o formando nanodominios de ZrO_2 . Los datos disponibles no nos permiten distinguir entre estas posibilidades. De cualquier manera, la concentración de estos sitios Mg-O-Zr en la superficie de $c\text{-MgO}$ disminuye a medida que la concentración de Mg se incrementa.



Esquema 6.2. Representación esquemática ilustrativa de las fases y especies superficiales presentes en los catalizadores de óxido mixto MgZr preparados por coprecipitación.

6.2. Medidas de actividad catalítica

En el Esquema 6.3 se resume la secuencia de reacciones consecutivas por las que se generan los productos principales de la reacción de condensación aldólica de furfural (F) y acetona (A) en medio básico a temperaturas bajas como ya se comentó en la introducción.



Esquema 6.3. Reacción de condensación aldólica de furfural con acetona en medio acuoso.

Sin embargo, en la mayoría de artículos presentes en la bibliografía sobre condensación de furfural en medio acuoso no se observa esta secuencia de reacciones del Esquema 6.3, sino que directamente se obtiene el producto de deshidratación, sin detectar el aducto aldólico intermedio. Tan solo Choudary y colaboradores mostraron en acetona como disolvente la presencia de este intermedio [85]. En nuestro caso, en los análisis cromatográficos se observaron **tres picos** correspondientes a productos de reacción en el análisis por cromatografía de gases con detector FID. Con esta técnica sólo se pudo identificar la presencia en el medio de reacción de FA pero no pudo verificarse la presencia de los otros dos productos, ya que el FA-OH no está disponible comercialmente y el F₂A comercial resultó imposible de solubilizar en ninguno de los disolventes empleados (disulfuro de carbono, hexadecano, heptano, tolueno, o-xileno, éter dibutílico, diclorometano, alcohol isopropílico, acetato de butilo, n-butanol, tetrahidrofurano, acetato de etilo, metanol, etanol, acetona y acetonitrilo). De modo que estos compuestos de reacción se detectaron y asignaron por **cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas**. Aunque los patrones de fragmentación no aparecen en ninguna librería consultada, se propuso una secuencia de fragmentación en función de los datos obtenidos.

En la Figura 6.11 y Figura 6.12 pueden observarse los patrones de fragmentación y los mecanismos de fragmentación propuestos del FA-OH y F₂A respectivamente.

Una vez identificados estos productos, se realizó su análisis suponiendo que ambos tienen el mismo factor de respuesta que en el caso del compuesto FA. Los productos más pesados descritos en el Esquema 1.8 de la Introducción no pudieron observarse mediante cromatografía de gases. Sin embargo mediante los balances de C teniendo en cuenta los compuestos furánicos detectados se puede considerar que los productos pesados son minoritarios en las condiciones de reacción empleadas. Para conversiones menores del 60% el balance de C furánico indicó que los productos FA-OH, FA y F₂A representaron entre un 95-100% de los productos de reacción. Para conversiones superiores el balance del C furánico fue inferior al 95% pero siempre

superior al 85% lo que significa que también a conversiones elevadas los productos pesados seguían siendo minoritarios y que el análisis cromatográfico era válido para estudiar este tipo de reacción catalítica. No se identificaron por cromatografía de gases otros productos como el furfural furoato, alcohol furfurílico o ácido furoico, lo que significa que los candidatos más probables para explicar esta diferencia de balance son los productos más pesados (oligómeros) derivados del furfural, FA y F₂A que aparecen en el Esquema 1.8.

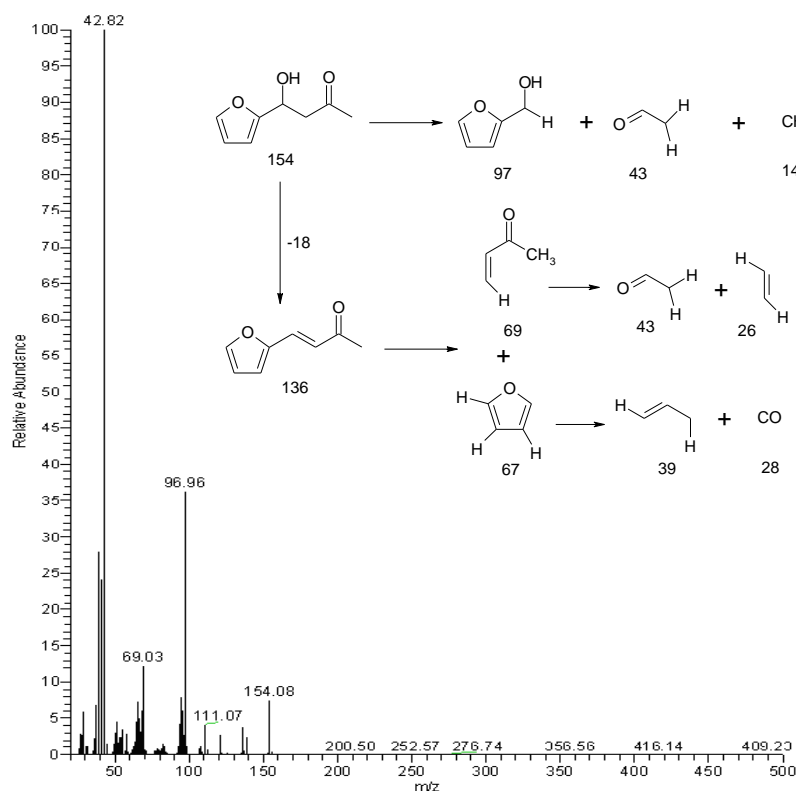


Figura 6.11. Patrón de fragmentación y esquema de fragmentación propuesto del compuesto FA-OH.

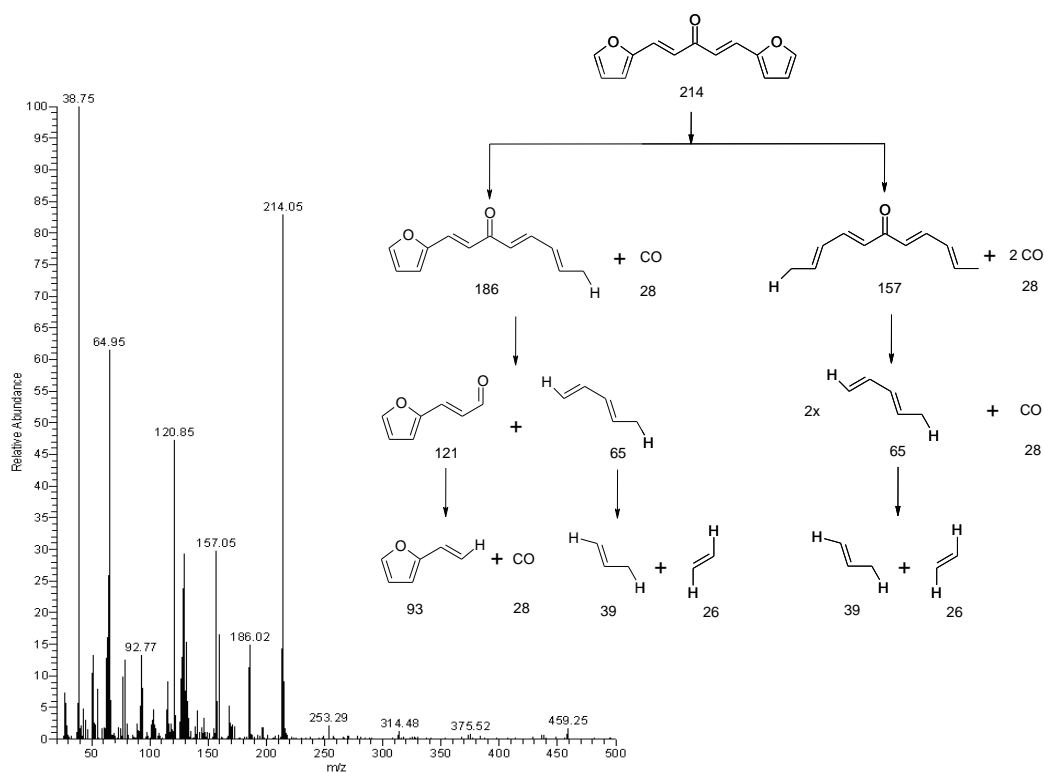


Figura 6.12. Patrón de fragmentación y esquema de fragmentación propuesto del compuesto F₂A.

La Figura 6.13 muestra los valores de conversión de furfural obtenidos a 333 K con los diferentes catalizadores MgZr en función del tiempo de reacción. La muestra de ZrO₂ puro no catalizó la condensación aldólica de furfural con acetona en esas condiciones. Este hecho indica que los sitios superficiales Zr-O-Zr son muy inactivos en esta reacción. La presencia de Mg en el sólido condujo a la formación de los sitios activos necesarios para la condensación aldólica. Para concentraciones de Mg bajas ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr}) \leq 0,3$), la conversión de furfural se incrementa ligeramente con el contenido en Mg. Los catalizadores con $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr}) \geq 0,5$ mostraron un actividad significativamente mayor, si bien no se observaron diferencias significativas en el comportamiento catalítico de estos.

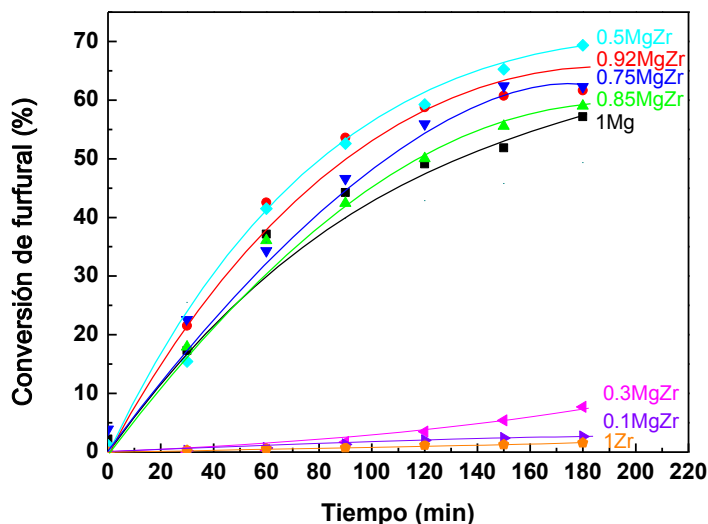


Figura 6.13. Conversión de furfural en la reacción acuosa de condensación aldólica con acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

En la Figura 6.14 se muestran los valores de selectividad a los tres principales productos de reacción (FA-OH, FA, F_2A) en función de la conversión. La distribución de productos es casi idéntica para todos los catalizadores, lo cual indica que la etapa que determina la velocidad debe ser común en todos los catalizadores. Para todos los valores de conversión se forma predominantemente el monómero hidratado (FA-OH) sobre el deshidratado (FA) y el dímero (F_2A), especialmente para bajas conversiones de furfural, como es de esperar en el caso de reacciones consecutivas (Esquema 6.3). De hecho, la selectividad a FA-OH disminuye del 90-95 al 50-55% al aumentar la conversión de furfural. En el caso de la selectividad a FA se observa la tendencia opuesta, hay un aumento del 10 al 40% para valores de conversión de furfural del 2-3 al 70%. Sólo se detectaron pequeñas cantidades de F_2A para valores altos de conversión, debido a la elevada relación acetona/furfural empleada en la reacción.

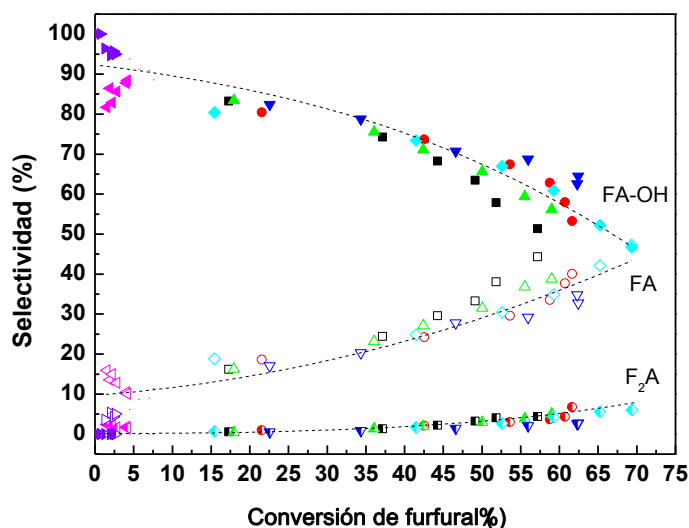


Figura 6.14. Selectividad en función de la conversión de furfural en la condensación aldólica con acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

Es interesante remarcar que la muestra 0.5MgZr presentó un comportamiento similar a la 1Mg, aun cuando el contenido en magnesio es significativamente menor en el primero. Por lo tanto, para establecer una comparación rigurosa de la actividad catalítica, se procedió a **normalizar los valores en función del contenido en magnesio** (moles de furfural convertidos por mol de Mg; Figura 6.15). Con las muestras con bajos contenidos en Mg (0.1MgZr y 0.3MgZr), que poseen exclusivamente fase de óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, se obtuvieron unos valores de actividad catalítica similares a los del 1Mg. Esto indica que los centros Mg-O-Zr en la superficie del $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ son tan activos como los Mg-O-Mg del $c\text{-MgO}$, pero el hecho de que la superficie específica del primero sea mucho menor y por consiguiente existan menos centros, hace que la conversión global no sea tan elevada. Las muestras ricas en Mg (0.5MgZr, 0.75MgZr, 0.85MgZr y 0.92MgZr) mostraron unas velocidades normalizadas ligeramente mayores que las del $c\text{-MgO}$ puro, lo que sugiere que estas muestras presentan otro tipo de centros más activos en su superficie. El catalizador

0.5MgZr mostró la mayor actividad normalizada de todas las muestras. De acuerdo con los datos de caracterización y el modelo propuesto de coprecipitación, la muestra 0.5MgZr posee ambos centros, óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ y $c\text{-MgO}$. Pero además, también se detectaron cantidades significativas de cationes Zr^{4+} en la superficie de la fase $c\text{-MgO}$. Como no existen diferencias significativas en la actividad intrínseca de las especies Mg-O-Zr y Mg-O-Mg presentes, respectivamente, en las fases $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ y en el $c\text{-MgO}$ puro (como se puede observar comparando los resultados de conversión normalizada del catalizador 1Mg frente al 0.1MgZr o 0.3MgZr), parece lógico afirmar que los centros formados por **cationes Zr^{4+} presentes en la superficie del $c\text{-MgO}$** del catalizador 0.5MgZr son las especies con actividad intrínseca elevada. En otras palabras las especies Mg-O-Zr detectadas en la superficie del $c\text{-MgO}$ son las responsables de la elevada actividad intrínseca de este catalizador. En los catalizadores 0.75, 0.85 y 0.92MgZr, existe una cantidad menor de centros Mg-O-Zr en la superficie del $c\text{-MgO}$, por lo que la actividad intrínseca de las muestras disminuye.

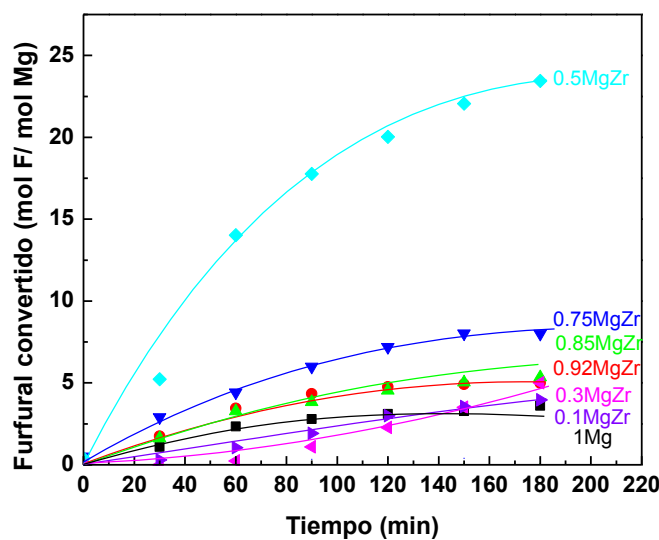


Figura 6.15. Furfural convertido (normalizado por átomo de Mg) en la condensación aldólica con acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

A la vista de estos datos, puede decirse que los resultados observados en la Figura 6.13 para la conversión total de furfural son la consecuencia de diferentes factores, como la presencia de diferentes fases con distintas superficies específicas, y los centros activos en cada una de ellas (Mg-O-Mg en *c*-MgO y Mg-O-Zr en *c*-MgO y en *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}). Además, el hecho de que los centros Zr-O-Zr sean inactivos sugiere que para llevar a cabo la reacción se deduce que los sitios Mg-O-(Mg,Zr) son los que han de estar involucrados en las etapas relevantes de la reacción.

6.3. Efecto de las condiciones de reacción para el 0.5MgZr

El efecto de la condiciones de reacción fue estudiado en el caso del catalizador 0.5MgZr. En la Figura 6.16 puede observarse que la **temperatura** tiene el efecto esperado de incrementar la actividad del catalizador. Después de 3 horas, la conversión a 303 K alcanza un valor de 25%, que aumenta hasta 60% a 318 K y 70% a 333 K.

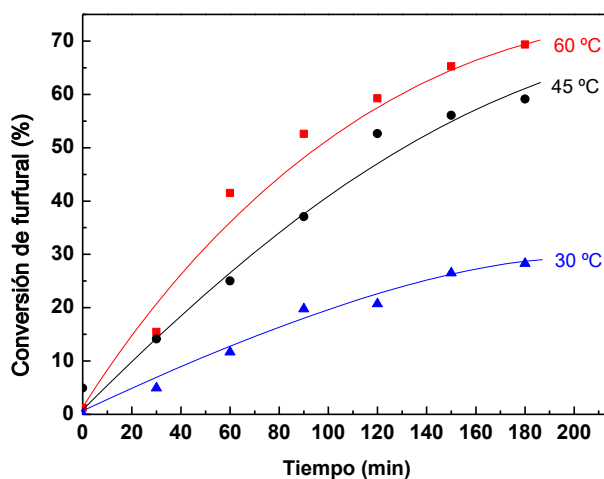


Figura 6.16. Efecto de la temperatura de reacción en la condensación aldólica de furfural con acetona (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

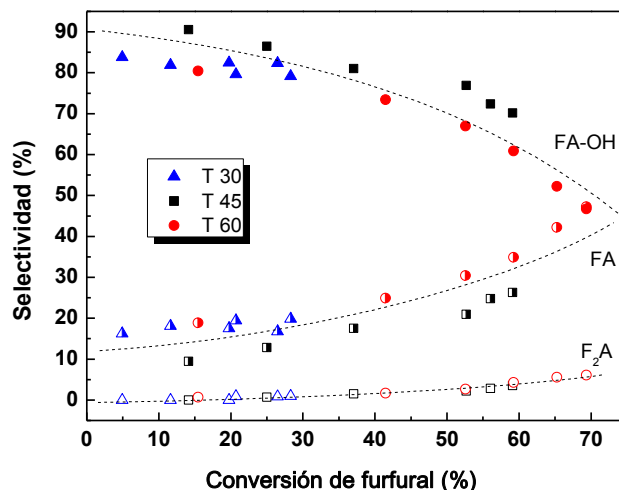


Figura 6.17. Efecto de la temperatura de reacción en la selectividad de la reacción de la condensación aldólica de furfural con acetona (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

En lo que respecta a la selectividad, la temperatura no parece tener un efecto significativo, ya que los resultados obtenidos siguen la tendencia de la serie a 333 K, mostrando que la selectividad depende exclusivamente de la conversión en estas condiciones (Figura 6.17).

Para poder aumentar más la temperatura se hizo una prueba en el reactor de acero inoxidable. Se midieron las cinéticas a 333 K y 373 K y no se observaron cambios significativos en la conversión de furfural. Sin embargo, la selectividad sí que se modificó sustancialmente (Figura 6.18). La deshidratación se favorece al aumentar la temperatura, de manera que a 373 K se obtienen valores de prácticamente 50% de selectividad a FA y FA-OH al final de la reacción. La explicación a este hecho será desarrollada más adelante.

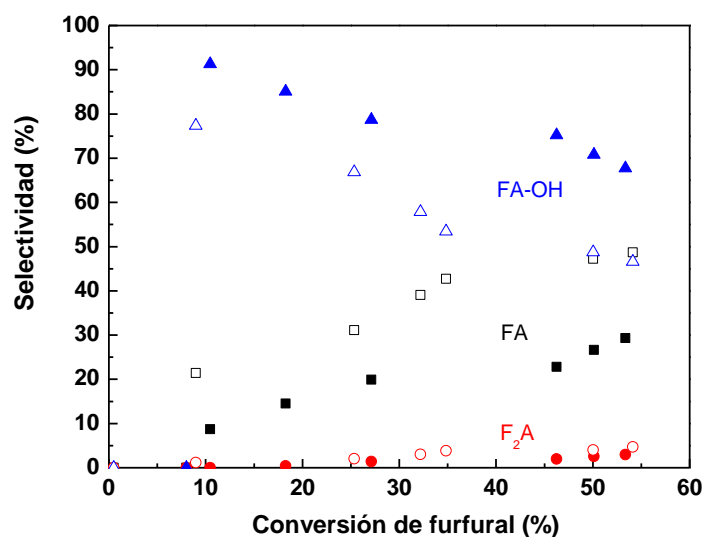


Figura 6.18. Efecto de la temperatura en la selectividad. Símbolo cerrado 333 K, símbolo abierto 373 K (reactor de acero inoxidable) (F:Ac molar 0,12, 7% peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

Otro aspecto interesante a estudiar fue el efecto de la **cantidad de acetona** en la reacción. Para ello, se mantuvieron constantes el resto de parámetros (temperatura, concentración de furfural, catalizador, volumen total) y se varió la cantidad de acetona.

En la Figura 6.19 se muestra el efecto de la cantidad de acetona en la conversión de furfural. Puede comprobarse que la actividad es máxima en el caso de la cantidad de acetona empleada en el estudio cinético (70% de conversión tras 180 min), ya que la conversión de furfural disminuye para relaciones furfural:acetona mayores y menores. Este hecho tratará de ser explicado a continuación. Por otro lado, la cantidad de acetona sí que juega un papel clave en el desarrollo de la reacción, puesto que la distribución de productos se ve afectada seriamente por este hecho, tal y como se observó para la temperatura de 373 K. Esta situación de reacción a elevada temperatura puede ser comparada con el caso de reacción en defecto de acetona (5 mL), ya que en estas condiciones la mayor parte de la acetona se encontrará en la fase gas y la cantidad de acetona efectiva en el medio de reacción se verá disminuida (Figura 6.18).

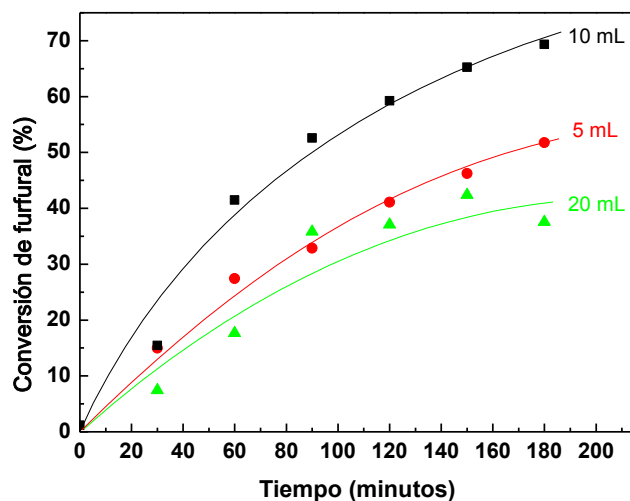


Figura 6.19. Efecto de la cantidad de acetona en la condensación aldólica de furfural con acetona a 333 K (7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, volumen total 50 mL).

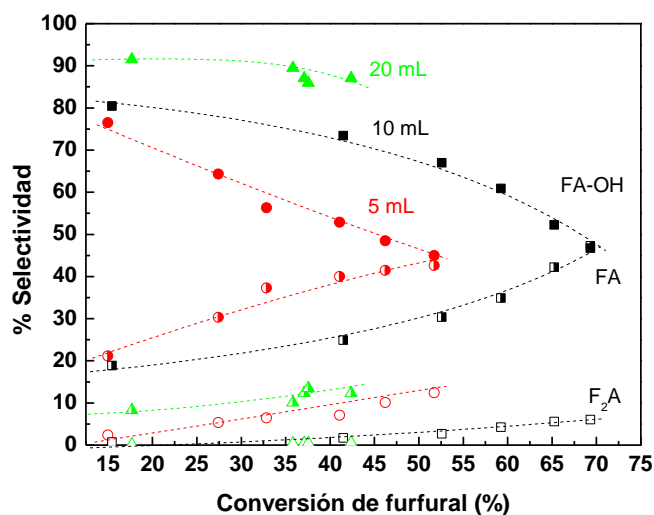
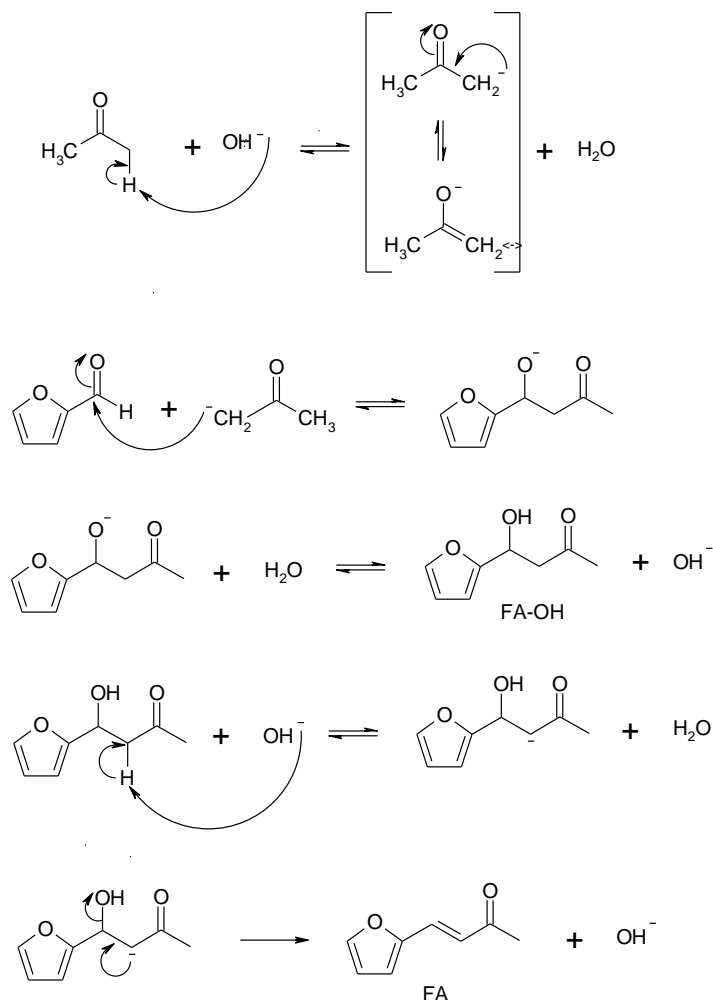


Figura 6.20. Efecto de la cantidad de acetona en la selectividad de la reacción de la condensación aldólica de furfural con acetona a 333 K (7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, volumen total 50 mL).

A partir de los datos de la Figura 6.20, parece evidente que al disminuir la cantidad de acetona se favorece la deshidratación del producto FA-OH para formar el alqueno correspondiente, FA. Además, como es lógico, la selectividad hacia el dímero F_2A se ve muy favorecida. Sin embargo, cuando la cantidad de acetona aumenta, se favorece el aducto aldólico FA-OH, a pesar de que existirá menor cantidad de agua en la reacción. Para tratar de explicar este hecho, en el Esquema 6.4 se representa el mecanismo de condensación aldólica de furfural y acetona catalizado con NaOH [86]. Aunque los centros básicos en los catalizadores no son homogéneos sino que están en la superficie del sólido, las etapas sí pueden ser extrapolables suponiendo que los grupos OH^- que figuran en el esquema son centros básicos de la superficie del sólido. Considerando este mecanismo de reacción, es razonable pensar que la etapa limitante vendrá dada por la abstracción del protón en α de la acetona para formar el carbanión correspondiente que atacará el grupo carbonilo del furfural. Así pues, al pasar de 5 mL de acetona a 10 mL, se facilita la probabilidad de que la acetona encuentre un centro básico capaz de activarla. Sin embargo, cuando la cantidad de acetona es muy elevada (20 mL), el ataque subsiguiente al furfural se ve impedido, disminuyendo de este modo la conversión. En cuanto al efecto sobre la selectividad, una posible explicación teniendo en cuenta el mecanismo propuesto, vendría dada por el hecho de que existe una competición por los centros básicos entre la acetona y la molécula de FA-OH. Así pues, un exceso de acetona impide el acceso de la especie FA-OH a los mismos, lo que dificulta su deshidratación y de ahí la baja selectividad al producto deshidratado cuando se emplean elevadas concentraciones de acetona.



Esquema 6.4. Mecanismo de condensación aldólica de furfural y acetona homogéneo.

Finalmente, se evaluó el efecto del **disolvente**. Pudo constatar que en presencia de disolventes no polares, como tolueno o heptano, no se aprecia actividad catalítica. Asimismo, en el caso del heptano se estudió también el efecto del porcentaje de agua añadida en el disolvente orgánico (Figura 6.21). Para ello se substituyó parte del agua por heptano manteniendo el resto de parámetros constantes. La actividad aumentó progresivamente con el porcentaje de agua. Cuando se empleó el 50% de agua en heptano, se obtuvieron valores de conversión similares a la reacción en agua.

Este resultado parece indicar que la presencia de agua en la reacción es imprescindible para favorecer la actividad catalítica del catalizador.

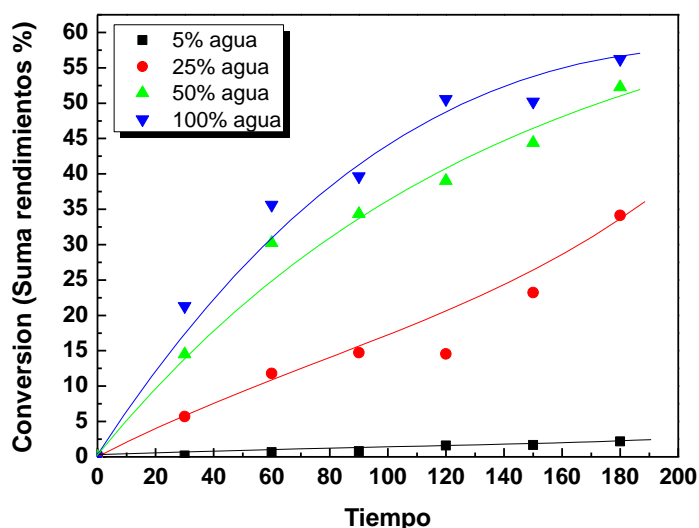


Figura 6.21. Efecto de la cantidad de agua en heptano en la reacción de condensación aldólica de furfural y acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

6.4. Reutilización del catalizador

Una vez empleados en la reacción durante 24 horas, los catalizadores se filtraron, se lavaron con THF para extraer los posibles productos orgánicos de reacción ocluidos en los poros del catalizador y se eliminó el disolvente mediante evaporación a temperatura ambiente durante toda la noche. Estos sólidos se denominaron añadiendo el sufijo -u al nombre del catalizador.

Para estudiar los cambios que ocurren en las fases presentes en el catalizador como consecuencia de su uso se realizaron los análisis de difracción correspondientes. Estos difractogramas aparecen en la Figura 6.22. Puede observarse que tras la reacción en todos los catalizadores que contienen Mg, la totalidad de los picos correspondientes

a la periclase (MgO) desaparecen para formar el correspondiente hidróxido (brucita). Este cambio es una consecuencia de la hidratación del MgO. La aparición de hidróxido de magnesio puede detectarse incluso en el catalizador 0.5MgZr y da lugar a una fase que, como se verá más adelante, es menos activa. En lo que respecta al catalizador 1Zr, se observa que ahora la fase mayoritaria es el ZrO_2 monoclinico en detrimento de la fase metaestable ZrO_2 tetragonal. La fase de óxido mixto en los catalizadores usados que contienen Mg y Zr permanece sin grandes alteraciones. De hecho, la posición de la reflexión correspondiente a los planos (111) (2θ alrededor de 31°) del óxido mixto continua mostrando un desplazamiento con respecto a la misma reflexión del ZrO_2 tetragonal. Esto parece indicar que no se extrae apenas magnesio del óxido mixto durante la reacción.

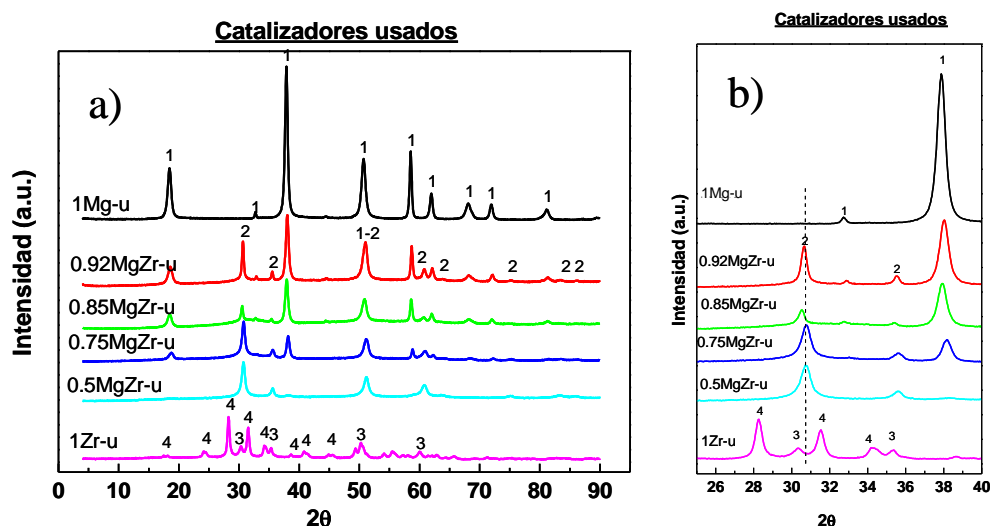


Figura 6.22. (a) Difractogramas de rayos X de los catalizadores usados. 1 Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ con estructura hexagonal), 2 Óxido magnesio-zirconio (estructura cúbica), 3 ZrO_2 tetragonal, 4 ZrO_2 monoclinico. (b) Ampliación de la zona 2θ 25-40°.

Otro aspecto interesante consistió en estudiar el cambio en la superficie de los catalizadores tras la reacción mediante isoterma de adsorción de nitrógeno. En la

Tabla 6.4 se recogen estos datos. Es curioso observar una disminución considerable del área específica y un aumento del diámetro de poro, lo que parece consecuencia del cambio de fase experimentado por el *c*-MgO que pasa a Mg(OH)₂. Hay que resaltar también el hecho de que el mayor valor de área superficial corresponde al catalizador **0.5MgZr**, que es el que mayor proporción de fase óxido mixto posee, lo que estaría relacionado con una mayor estabilidad de esta fase que no cambia de área.

Tabla 6.4. Caracterización textural de los catalizadores usados.

	Área BET (m ² g ⁻¹)	D Poros BJH d (nm)
1Mg-u	73,1	27,4
0,92MgZr-u	72,2	14,8
0,85MgZr-u	88,4	17,5
0,75MgZr-u	82,1	14,2
0,5MgZr-u	91,9	5,8
1Zr-u	22,5	19,2

A la vista de los anteriores resultados, se decidió llevar a cabo la reutilización del catalizador 0.5MgZr que ofreció los mejores resultados en cuanto a estabilidad de área. Los experimentos de reutilización se realizaron en un reactor de autoclave tal y como se explicó en el apartado experimental. La configuración de este reactor permite tomar medidas en continuo sin perder catalizador, que queda retenido en el interior del reactor debido a la presencia del filtro en el conducto de toma de muestras y de este modo se evitan las pérdidas durante las sucesivas reutilizaciones. Los resultados de conversión son comparables, aunque se obtuvieron valores ligeramente menores debido probablemente a la diferencia en la agitación y al diferente método de preparación de las muestras. En la Figura 6.23 se muestran los estudios de reutilización con este catalizador en el reactor de autoclave. Pudo observarse un descenso considerable en la actividad al reutilizar el catalizador en un segundo ciclo (ciclo 2).

El **motivo de esta desactivación** puede ser diverso. Teniendo en cuenta la caracterización de los catalizadores usados y las posibles reacciones secundarias, podemos destacar principalmente 3 factores: la formación de una fase menos activa, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (hidratación), la disolución del catalizador en el medio de reacción (lixiviación), y la formación de especies pesadas que bloqueen el acceso a los centros del catalizador (quimisorción).

Para intentar aclarar las causas de la desactivación, se lavó el sólido tras el segundo ciclo con tetrahidrofurano (THF) a temperatura ambiente durante una hora y agitación para tratar de eliminar los depósitos carbonosos que pudiesen estar recubriendo la superficie del catalizador. Estos depósitos pueden deberse a productos de condensación más pesados que el dímero o bien tratarse de productos de resinificación del furfural (como ya se explicó en el apartado correspondiente de la introducción). Estos depósitos pueden estar adsorbidos débilmente en la superficie (“fouling”) y/o quimisorbidos en los centros activos (envenenamiento). Así pues, este sólido se empleó en un tercer ciclo (ciclo 3), y pudo observarse una nueva caída de la actividad, indicando que el tratamiento con el disolvente orgánico no es eficaz en la regeneración del catalizador y que las causas de desactivación persisten después de al utilizarlo una tercera vez. Por último se probó la calcinación del catalizador empleado en el tercer ciclo en 20 vol.% O_2/Ar a 823 K durante una hora para quemar los depósitos carbonosos y formar de nuevo los óxidos. Este tratamiento incrementó significativamente la actividad del catalizador (ciclo 4), aunque no se llegaron a conseguir los valores iniciales. Esto demuestra que una parte importante de la pérdida de actividad del sólido se debe a la formación de depósitos carbonosos y/o a la formación de la fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tras contacto con el medio de reacción.

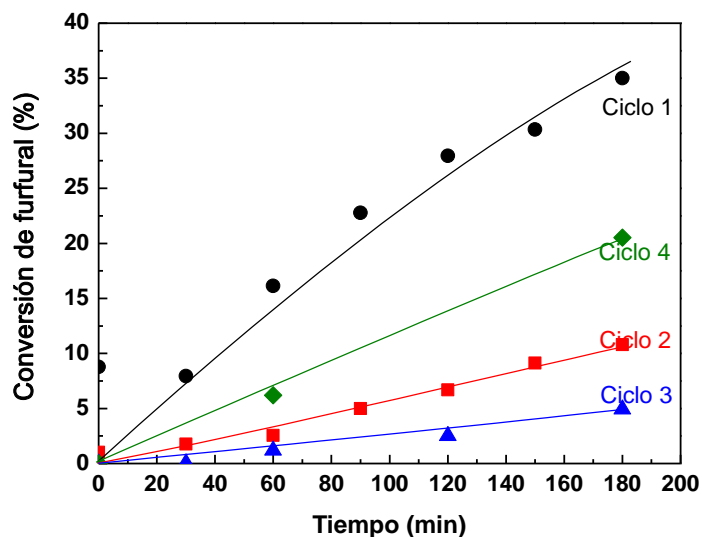


Figura 6.23. Reutilización del catalizador en la reacción de condensación aldólica de furfural con acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% en peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

Para estudiar el efecto de la formación de la fase hidróxido se realizó otro experimento en el reactor de vidrio de 100 mL. Se tuvo en contacto el catalizador fresco con agua y furfural durante 3 horas a 333 K, trascurridas las cuales se añadió acetona para dar comienzo la reacción. La actividad catalítica en este caso fue de 42% tras 3 horas. La comparación de este valor con el valor de 70% obtenido con el catalizador fresco en el reactor de vidrio (comparando con el dato de la Figura 6.13) indica que esta desactivación es menor que la observada en el ciclo 2 de la Figura 6.23, por lo que parece indicar que este no es el único factor responsable de la pérdida de actividad.

Para tratar de medir el grado de desactivación, en la Tabla 6.5 se resumen los datos anteriores, calculando la pérdida de actividad, expresada en porcentaje, en cada caso. Se ha calculado como la diferencia de las conversiones en cada caso. Tras tres horas de reacción entre el primer y el segundo ciclo de reacción, la pérdida de actividad

supone un 80%. Esta es la desactivación total debida a las 3 causas anteriormente citadas. La pérdida de actividad cuando el catalizador se puso en contacto con agua resultó ser de un 40%. Por último, la diferencia de actividades entre los ciclo 1 y 4 es de 40%. Esto nos sugiere que la mayor parte de la desactivación del catalizador ocurre como consecuencia de la formación del hidróxido y de su lixiviación.

Tabla 6.5. Resumen de las causas de desactivación del catalizador 0.5MgZr.

Causas de desactivación	Experimento	Pérdida de actividad (%) ^a
Desactivación total en el primer ciclo	Comparación ciclos 1 y 2	80%
Hidratación	Catalizador puesto en contacto con agua	40%
Lixiviación	Comparación entre ciclos 1 y 4	40%
Ensuciamiento y/o quimisorción de productos pesados	Diferencia de porcentajes anteriores	0%

^a Comparada con el primer ciclo de reacción.

Para comprobar si el catalizador había perdido Mg durante su utilización, se analizó mediante ICP-MS el catalizador 0.5MgZr después de tres ciclos de reacción consecutivos a 333 K. Pudo observarse que la relación Mg/Zr había disminuido un 11%. Además, los análisis de la disolución de reacción revelaron la presencia de entre 10 y 15 mg·L⁻¹ de Mg²⁺ y 1 mg·L⁻¹ de Zr⁴⁺.

Una vez evidenciada la lixiviación de especies en el medio de reacción se trató de averiguar si estas eran activas, es decir, si existe una parte de contribución homogénea en la reacción. Para ello, el catalizador 0.5MgZr se colocó en una cesta hecha con malla de acero inoxidable (Goodfellow, AISI316, apertura nominal de la malla 0,103 mm, diámetro de cable: 0,066 mm) y se puso en contacto con agua y furfural a 333 K durante 3 horas. Transcurrido este tiempo la cesta se retiró y se añadió la cantidad de acetona necesaria para dar comienzo la reacción. No se detectaron

productos de reacción. Para cubrir el caso más desfavorable, se repitió el experimento con el catalizador 1Mg, y se obtuvo un valor de conversión final de 22%. En este caso extremo, la contribución homogénea a la actividad total representa un 36% de la actividad total del catalizador.

En resumen, y teniendo en cuenta los resultados anteriores, se puede decir que el catalizador no es reutilizable en estas condiciones. En el capítulo siguiente se tratará de variar el método de preparación de catalizadores para lograr mejores resultados.

6.5. Conclusiones

La coprecipitación de los nitratos de Mg y Zr por adición de una disolución de NaOH hasta pH 10, y la posterior calcinación de estos precursores a 873 K conduce a la obtención de diferentes fases dependiendo de la fracción atómica $Mg/(Mg+Zr)$ utilizada en su preparación. Para fracciones atómicas menores que 0,5, se forma una fase óxido mixto $c-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}$, mientras que cuando la fracción atómica es igual o mayor que 0,5 se obtiene una mezcla de la fase anterior $c-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}$ y de $c-MgO$.

En la fase de óxido mixto $c-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}$ existen centros Mg-O-Zr en la superficie, además de los centros Zr-O-Zr que son inactivos en esta reacción. En la superficie de la fase $c-MgO$, existen otros dos tipos de centros, además de sitios Mg-O-Mg existen también centros Mg-O-Zr como consecuencia de la presencia de Zr^{4+} sobre la superficie de $c-MgO$. En este caso, a medida que la concentración de Mg se incrementa, los centros Mg-O-Mg se hacen predominantes a expensas de los centros Mg-O-Zr. La concentración máxima de estos últimos se observó en el catalizador 0.5MgZr.

Se encontró la siguiente tendencia en la actividad intrínseca (por mol de Mg) de los diferentes centros activos:

$$Mg-O-Zr \text{ (en } MgO) > Mg-O-Mg \text{ (en } MgO) \approx Mg-O-Zr \text{ (en } c-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x})$$

El valor de conversión de furfural es el resultado de la contribución aditiva de estos centros que existen en diferentes proporciones en cada catalizador.

Los estudios de reutilización y la caracterización del catalizador 0.5MgZr usado indican que existe una desactivación del catalizador en las condiciones estudiadas. Los mecanismos que afectan a esta desactivación parecen ser la hidratación del MgO para formar Mg(OH)_2 y su posterior solubilización parcial en el medio de reacción, y en menor medida la deposición de productos pesados en la superficie del catalizador.

**7. CHAPTER 7: ALDOL CONDENSATION
USING Mg-Zr-O CATALYST PREPARED
USING THE ALCOGEL METHODOLOGY**

Outline

7.1. Alternative preparation method: Alcogel	198
7.2. Catalyst characterization	199
7.2.1. Characterization of the precursors	200
7.2.2. Characterization of the fresh catalysts	204
7.2. Catalytic activity measurements	213
7.3. Catalyst recycling	216
7.4. Conclusions	219

In general, cubic zirconia has been widely used in industry as high temperature solid electrolyte, with applications in structural ceramics, refractory materials, biomaterials, oxygen sensor, catalyst and fuel cells [191, 197]. Specially, mixed oxides magnesium-zirconium have been described in literature as electrochemical transducers in oxygen sensors [116]. Furthermore, ZrO_2 -based ceramic alloys, including MgO-ZrO_2 , exhibit an excellent strength, fracture toughness, thermal stability and ionic conductivity at high temperature with a wide range of industrial applications, such as valves and cylinders [198, 199]. More recently, uses of mixed oxides magnesium-zirconium as chromatographic packing [200] and catalyst have been reported. For instance, they have been used as supports for Pd in hexane conversion [115], in the transesterification of oils [185] or in the aldol condensation of furfural and acetone [15, 26-28, 108, 111, 201-203]

In this chapter, we have explored the alcogel synthetic protocol to prepare Mg-Zr mixed oxides. To our knowledge, the alcogel route has never been applied to the preparation of Mg-Zr mixed oxides. The alcogel methodology consists on the formation of an aerogel via supercritical fluid drying (SCFD) [204, 205]. This step conducts to larger surface area solids. Supercritical fluid drying is a process to remove liquid in supercritical conditions where the fluid has both the gaseous property of being able to penetrate anything, and the liquid property of being able to dissolve materials into their components. In this case, the removal of the solvent takes place in very fast way, avoiding the pore collapse due to the differential capillary stress [206]. This is the most common way to prepare aerogel, although the exact contribution and the mechanism remain unclear. This methodology has several advantages like a uniform ultra-fine porous powder with increased surface areas and more porosity; and smaller crystallites sizes frequently associated to very active surface defects [207, 208]. The latter properties usually have a very positive impact on the catalytic properties.

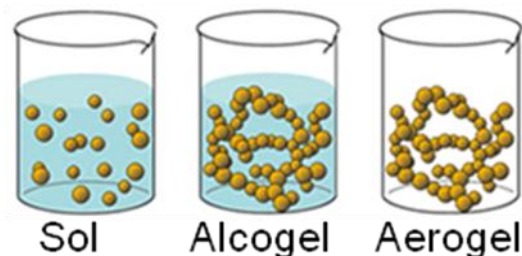


Figure 7.1. Scheme of the process of aerogel formation via supercritical fluid drying.

A very promising preparation method using this procedure has been reported in literature [188]. They prepared mixed oxides Zr-Fe with very good results. The main advantage of this method is that is "green" that only uses ethanol as a solvent and does not require any other additives.

7.1. Alternative preparation method: Alcolgel

A series of MgO-ZrO₂ mixed oxides with different Mg/Zr atomic ratios was prepared using the aerogel methodology [188]. In order to study the effect of the composition in mixtures richer in Zr, the ratios were closer to 0 than in the previous chapter. The solids were also named as $x\text{MgZr}$, where x is the nominal Mg/(Mg+Zr) atomic fraction.

The alcogel-aerogel process was followed with some modifications, as it is explained in Figure 7.2. Experimentally, Mg(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, >98%) and ZrO(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99%) were first dissolved in ethanol (100 cm³, Pharmco-Aaper) and the mixture was then heated at 383 K for 1 h in an autoclave, which led to the formation of an alcogel. Afterwards, the solution was cooled down and maintained at room temperature for 1 h. Subsequently, ethanol (200 cm³) was again added, the autoclave pressurized with Ar (1.0 MPa), and the solution underwent a supercritical fluid drying step at 538 K for 4 h. Then, the pseudo-supercritical

solution was vented to release the pressure and cooled down to room temperature in Ar, forming the catalytic precursors. These solids consisting in a dry fluffy powder (denoted as -p) were submitted to thermal treatment in a U-shaped quartz reactor under an O₂/Ar flow (40 mL·min⁻¹, 20 vol.%) up to 823 K (heating rate 5 K·min⁻¹) and were kept at this temperature for 1 h. Then it was cooled down to room temperature under the same O₂/Ar flow. This calcination temperature was required to remove the etoxi residues from the surface of the solids that, otherwise, poisoned the surface [202]. After this flow treatment, all contact with atmospheric air was prevented before proceeding with the characterization or with the catalytic experiments.

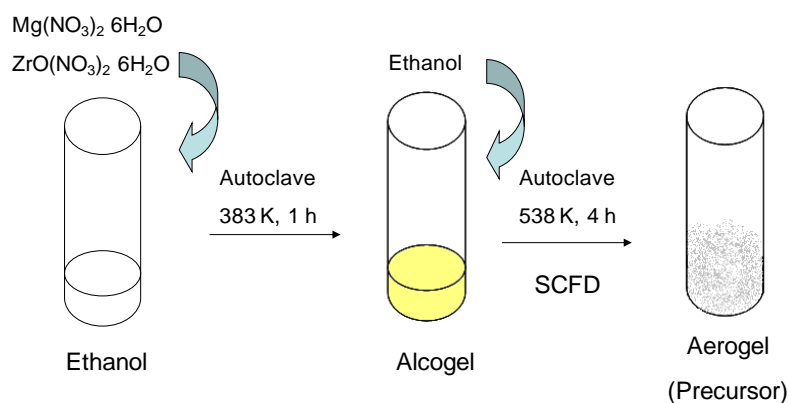


Figure 7.2. Scheme of the alcogel preparation method.

7.2. Catalyst characterization

Table 7.1 shows the atomic composition (nominal and measured by ICP-MS) and nomenclature of the Mg-Zr catalytic precursors prepared by the alcogel methodology. The relative concentration of Mg found by ICP-MS was lower than the nominal value in all samples, probably because of an excessive hydration of the $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ starting chemical ($x > 6$), which results in lower Mg concentrations in the synthesis mixture.

Table 7.1. Nomenclature and atomic composition (nominal and measured by ICP-MS) of the catalytic precursors prepared by alcogel.

Nomenclature	Nominal		Measured (ICP-MS)	
	Mg/(Mg+Zr)	Mg/Zr	Mg/(Mg+Zr)	Mg/Zr
1Mg- <i>p</i>	1.00	-	1.00	-
0.85MgZr- <i>p</i>	0.85	5.67	0.74	2.85
0.4MgZr- <i>p</i>	0.40	0.67	0.29	0.41
0.2MgZr- <i>p</i>	0.20	0.25	0.17	0.20
0.1MgZr- <i>p</i>	0.10	0.11	0.08	0.09
1Zr- <i>p</i>	0.00	0.00	0.00	-

7.2.1. Characterization of the precursors

Figure 7.3 depicts the X-ray diffractograms recorded for the different MgZr precursors (before calcinations). In contrast to the coprecipitation method where a treatment step at high temperature is required (as shown in chapter 6); the 1Zr-*p* sample already contains tetragonal ZrO₂. This reveals that the relatively high temperature used to the removal of the solvent during the supercritical fluid step drying (538 K) leads to the formation of crystalline zirconia. At a first glance cubic Mg-Zr mixed oxide (*c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}, PDF code 01-077-2156) is observed in all the Zr containing samples. Apparently is the only crystalline phase detected for those solids with nominal Mg/(Mg+Zr) atomic ratios < 0.85. Although the pure Zr sample displays tetragonal ZrO₂, the mixed oxide presents cubic Zr oxide structure as determined elsewhere [190]. On the other hand, Mg₂(OH)_{3.2}(NO₃)_{0.8}(H₂O)_{0.2} (PDF reference code 00-047-0436) and Mg(OH)₂ (PDF reference code 01-084-2163) are clearly observed when the nominal Mg/(Mg+Zr) atomic ratio is ≥ 0.85. The diffraction peaks of these two latter compounds are sharper when compared to the other reflections, revealing their larger crystal size. A closer examination of the diffractograms of 0.4MgZr-*p* samples show that incipient reflections are visible at 2θ = 12.6° and at 2θ = 38.1° (in more detail in

Figure 7.3b), assigned to the presence of minor concentrations of $\text{Mg}_2(\text{OH})_{3.2}(\text{NO}_3)_{0.8}(\text{H}_2\text{O})_{0.2}$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectively. None of these reflections were detected in the case of 0.2MgZr-p .

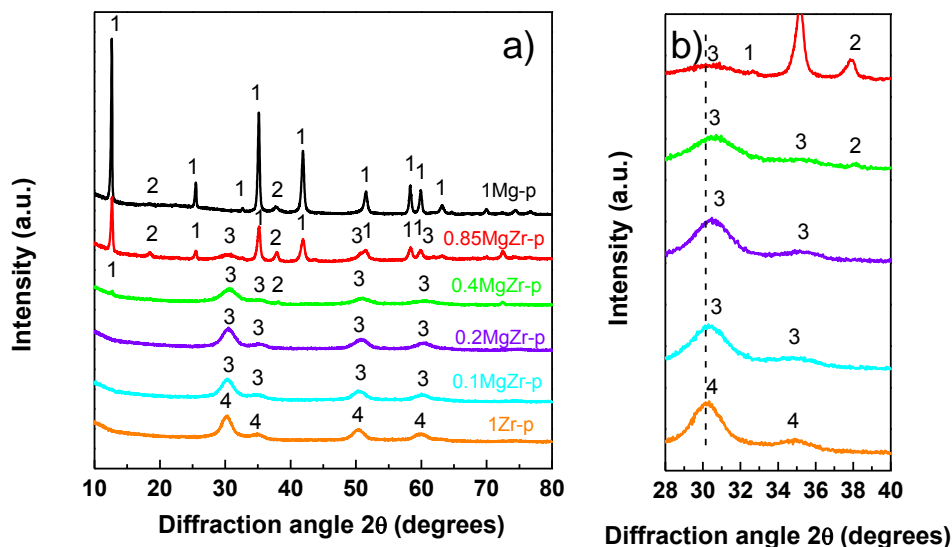


Figure 7.3. XRD patterns of the $x\text{MgZr}$ precursors prepared via alcogel. Phases: (1) hexagonal $\text{Mg}_2(\text{OH})_{3.2}(\text{NO}_3)_{0.8}(\text{H}_2\text{O})_{0.2}$; (2) hexagonal $\text{Mg}(\text{OH})_2$; (3) cubic $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ mixed oxide; (4) tetragonal ZrO_2 .

Figure 7.3b reveals that the X-ray diffraction peak observed at *ca.* 30° and assigned to $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ is progressively shifted towards higher angle values with respect to that of $t\text{-ZrO}_2$ when increasing Mg contents (Table 2; from $2\theta = 30.18^\circ$ for 1Zr-p up to 30.57° for 0.4MgZr-p. This effect denotes the contraction of the ZrO_2 lattice structure. This is consistent with previous reports showing the stabilization of $c\text{-ZrO}_2$ when doping with lower valence metals [191, 192]. Indeed, doping of ZrO_2 with Mg^{2+} species by substitution is feasible and not unexpected because of the identical ionic radius of Mg^{2+} and Zr^{4+} (0.72 \AA) [193]. The replacement of Zr^{4+} ions by Mg^{2+} ions in the ZrO_2 structure originates oxygen vacant sites to maintain its electrical neutrality, which results in the decrease of the ZrO_2 lattice parameters. This effect is

more significant as the concentration of Mg^{2+} species incorporated into the structure increases.

Table 7.2 reports the calculated (Scherrer equation) crystallites sizes of the phases detected by XRD. We find that the $\text{Mg}_2(\text{OH})_{3.2}(\text{NO}_3)_{0.8}(\text{H}_2\text{O})_{0.2}$ particles are significantly larger than those of $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ mixed oxide (13-21 vs. 3-4 nm, respectively).

Table 7.2. Calculated crystallites size (Scherrer equation) of the phases detected by XRD in the Mg-Zr precursors prepared by alcogel.

Sample	Diffraction angle (2θ , degrees)	Structure	Crystallite size (nm)
1Mg- <i>p</i>	41.84 ^a	$\text{Mg}_2(\text{OH})_{3.2}(\text{NO}_3)_{0.8}(\text{H}_2\text{O})_{0.2}$	21.0
	37.81 ^b	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10.9
	30.42 ^c	$c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$	3.7
0.85MgZr- <i>p</i>	37.82 ^b	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	16.2
	41.84 ^a	$\text{Mg}_2(\text{OH})_{3.2}(\text{NO}_3)_{0.8}(\text{H}_2\text{O})_{0.2}$	13.5
0.4MgZr- <i>p</i>	30.68 ^c	$c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$	3.4
0.2MgZr- <i>p</i>	30.49 ^c	$c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$	4.6
0.1MgZr- <i>p</i>	30.36 ^c	$c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$	4.2
1Zr- <i>p</i>	30.24 ^d	$t\text{-ZrO}_2$	4.6

^a (102) plane of $\text{Mg}_2(\text{OH})_{3.2}(\text{NO}_3)_{0.8}(\text{H}_2\text{O})_{0.2}$

^b (101) plane of $\text{Mg}(\text{OH})_2$

^c (111) plane of $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$

^d (111) plane of $t\text{-ZrO}_2$

The thermal evolution of the Mg-Zr precursors prepared via alcogel was investigated by thermogravimetric analysis in synthetic air (TGA and DTG; Figure 7.4). The first conclusion is that, according to the decomposition profiles obtained by thermal analysis, in order to fully decompose the precursors to form the pure oxides, they must be treated in a 20 vol.% O_2/Ar flow at 823 K (heating rate of 5 K min^{-1}).

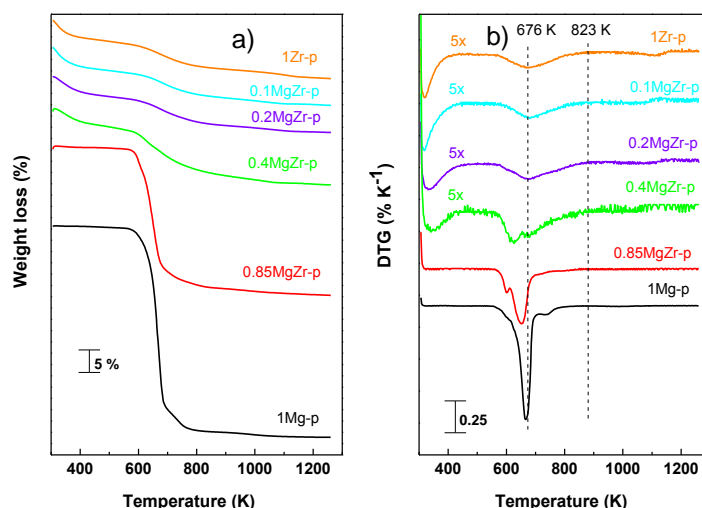


Figure 7.4. (a) Thermogravimetric and (b) differential thermogravimetric analysis of the Mg-Zr precursors in a flow of synthetic air (20 vol.% O₂/N₂).

The Mg-free sample (1Zr-*p*) shows a weight loss process (*ca.* 10%) centered at 676 K in the DTG trace arising from the dehydration and combustion of the ethoxi residues unremoved from the mixed oxide during the preparation step [188]. This process is present in all the Zr containing samples. The Zr-free sample (1Mg-*p*) exhibits a more significant weight loss (*ca.* 30%) centered at 660 K in the DTG trace as a result of the endothermic dehydration and elimination of nitrogen oxides derived from the decomposition of the Mg₂(OH)_{3.2}(NO₃)_{0.8}(H₂O)_{0.2} phase. A contribution from dehydration of Mg(OH)₂ should be also present, very likely overshadow by the most intense decomposition process of the Mg hydroxynitrate. Two processes are clearly observed in the DTG trace of 0.85MgZr precursor, that at lower temperatures (at *ca.* 600 K) arises from the dehydration of Mg(OH)₂ and that at *ca.* 660 K to the decomposition of hydroxynitrate. In the DTG trace of 0.4MgZr precursor, the peak at 676 K representative of MgZr mixed oxides coexists with another at *ca.* 620 K arising from the dehydration of Mg(OH)₂, the latter phase was incipiently detected in the XRD of these precursors. Mg hydroxynitrate was also incipiently observed in these

precursors by XRD, the decomposition must be overshadowed by the peak from MgZr mixed oxides mentioned above.

7.2.2. Characterization of the fresh catalysts

Figure 7.5 shows the X-ray diffractograms recorded for the fresh MgZr catalysts. The samples were previously calcined under static atmospheric room air. This experimental protocol differs slightly to that used before submitting the solids to the other characterization techniques and catalytic tests, which is carried out in dry synthetic air flow and avoiding contact with room air. Nonetheless, the different experimental procedure does not affect the conclusions derived from this study; only the crystal size would be overestimated as the calcination under static air results in larger crystallites, as previously reported for MgO [209].

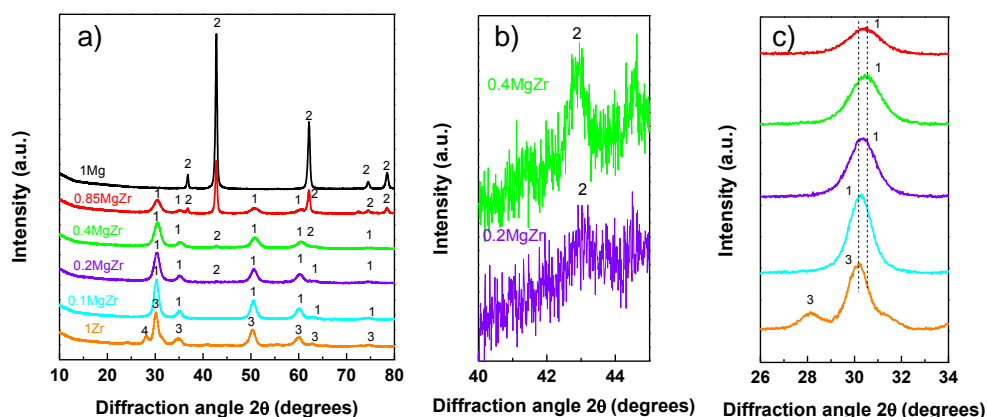


Figure 7.5. (a) XRD patterns of the $x\text{MgZr}$ catalysts prepared via alcogel. Phases: (1) cubic $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ mixed oxide; (2) cubic MgO; (3) tetragonal ZrO_2 ; (4) monoclinic ZrO_2 . (b and c) Amplification of the zones 2θ 40-45° and 26-34°, respectively.

As shown in Figure 7.5a, $c\text{-MgO}$ (cubic periclase; PDF Reference code 01-074-1225) is exclusively formed in the 1Mg sample, while tetragonal ZrO_2 (PDF Reference code 01-080-2155) with minor contents of the monoclinic phase (PDF Reference code

01-078-0047) are observed for the Mg-free solid (1Zr). Diffraction peaks assigned to c - $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ solid solution with cubic ZrO_2 structure are detected for all the Mg-Zr samples. All the MgZr samples except 0.1MgZr exhibit XRD lines attributed to c -MgO at 42.8° (Figure 3b shows an amplification of this region in the case of 0.2 and 0.4MgZr). In 0.2MgZr, and 0.4MgZr samples, the intensity of the c -MgO reflections are much lower than in 0.85MgZr and 1 Mg samples, indicating that the concentration of this phase in the former catalysts is inferior than in the latter ones. For the MgZr samples, the c -MgO concentration is larger than that apparently deduced from the intensity of c -MgO reflections. The lower atomic scattering factor of Mg with respect to that of Zr results in a relative lower intensity for the reflections of c -MgO than for those of c - $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. In the case of 0.85MgZr and 1Mg samples, most of the MgO is derived from the hydroxynitrate, as this is the predominant precursor phase observed by XRD (Figure 7.3).

The c - $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ phase is again detected in the air-treated samples, not unexpected because this mixed oxide was already present in the catalytic precursors (Figure 7.3). However, after calcination at 823 K, the width of the peaks decreases slightly. This faintly larger crystal size is due to the high calcination temperature. Figure 7.5c and Table 7.3 summarize the information for the (111) plane of c - $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ phase. The results show that, as for the precursors, the peaks assigned to c - $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ shift progressively towards higher diffraction as the Mg concentration increases angles and reaches a maximum for 0.4MgZr sample. This indicates that the unit cell is contracted because of the presence of oxygen vacancies created to maintain the electrical neutrality upon substituting of Zr^{4+} by Mg^{2+} ions in the ZrO_2 structure. Moreover the relative intensity of c -MgO reflections increases with the Mg content. Taking all together, one can infer that the capacity of ZrO_2 to accommodate Mg^{2+} ions into its structure and form the mixed oxide is limited, in agreement with earlier data [190] and is maximum for 0.4MgZr sample.

Table 7.3. Calculated crystallites size (Scherrer equation) of the phases detected by XRD in the calcined Mg-Zr solids prepared by alcogel.

Sample	Diffraction angle (2θ , degrees)	Structure	Crystallite size (nm)
1Mg	42.74 ^b	<i>c</i> -MgO	22.9
0.85MgZr	42.73 ^b	<i>c</i> -MgO	19.3
	30.42 ^c	<i>c</i> -Mg _x Zr _{1-x} O _{2-x}	5.7
0.4MgZr ^a	30.48 ^c	<i>c</i> -Mg _x Zr _{1-x} O _{2-x}	5.8
0.2MgZr ^a	30.37 ^c	<i>c</i> -Mg _x Zr _{1-x} O _{2-x}	7.6
0.1MgZr	30.29 ^c	<i>c</i> -Mg _x Zr _{1-x} O _{2-x}	7.8
1Zr	30.20 ^d	<i>t</i> and <i>m</i> -ZrO ₂	7.6

^a Crystal size of MgO cannot be accurately determined because of the low intensity of the reflections. ^b (200) plane of *c*-MgO. ^c (111) plane of *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}. ^d (111) plane of *t*-ZrO₂.

Figure 7.6 compares the position of the (111) reflection of *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} (*t*-ZrO₂ for 1Zr sample) for the precursors and for the calcined samples as a function of the Mg content (Table 7.3). The figure shows that the calcination process results in an expansion (shifting to smaller diffraction angles) of the unit cell in all the calcined samples with respect to that of precursors. This expansion is remarkably larger for 0.2MgZr and 0.4MgZr samples, suggesting the exit of Mg cations from the *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} framework. For instance, the presence of *c*-MgO in the 0.2MgZr calcined sample, even though no magnesium phase was observed in the precursor (Figure 7.3), confirms that MgO is segregated out of the *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} phase during calcinations. In the case of 0.85MgZr catalyst, the position of the peak is the same than that of the precursor ($2\theta = 30.42^\circ$), indicating that in this solid, the origin of *c*-MgO is not segregation. The origin of *c*-MgO in 0.85MgZr, as stated above, is the decomposition of Mg(OH)₂ and Mg₂(OH)_{3.2}(NO₃)_{0.8}(H₂O)_{0.2} phases observed in the XRD of the precursor. In this solid, the origin of the *c*-MgO in the calcined sample is thus completely different to that

present in 0.2MgZr and 0.4MgZr. The *c*-MgO produced as a result of the segregation of excess Mg during calcination of *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} phase must be in close contact with the mixed oxide phase and must share an interface with it, whereas that in 0.85MgZr is separated as it arises from the decomposition of different precursors.

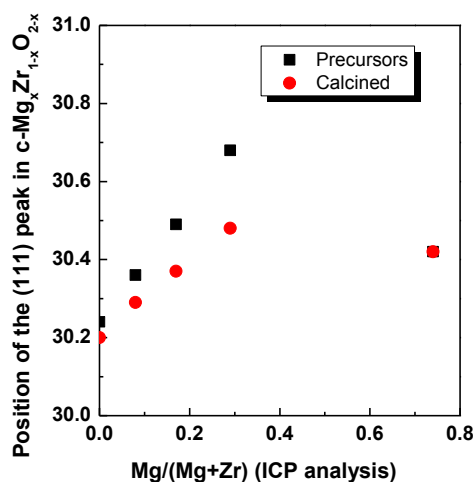


Figure 7.6. Position of the (111) diffraction line in *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} phase.

Table 7.3 also shows the calculated crystallites sizes by using the Scherrer equation of the phases detected by XRD. We find that the *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} mixed oxide particles are notably smaller than those of *c*-MgO (6-8 vs. 19-23 nm, respectively).

N₂ adsorption-desorption measurements at 77 K of the MgZr series (Figure 7.7) were carried out and type IV isotherms with H3 hysteresis loop were identified for all the solids. BET specific surface area values calculated from this N₂ adsorption-desorption isotherm data are reported in Figure 7.8. The specific surface area increases gradually from 155·m²·g⁻¹ (ZrO₂) as the Mg content increases; reaches a maximum (232 m²·g⁻¹) for 0.4MgZr solid, and then decreases until 46 m²·g⁻¹ (MgO). The surface areas for the *x*MgZr series are higher than those expected for the equivalent physical mixture of pure MgO and ZrO₂ solids (dashed line), evidencing the presence of phases with a surface distinct to that expected for a simple physical mixture. This is consistent

with our XRD data that reveal the formation of $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ mixed oxide with different textural properties to those shown by the pure $c\text{-MgO}$ and ZrO_2 oxides. The mixed oxide phase presents a much larger surface area than pure $c\text{-MgO}$ and $t\text{-ZrO}_2$, in agreement with the broadening of the XRD lines that showed that the crystal size of the former particles are smaller than the latter ones.

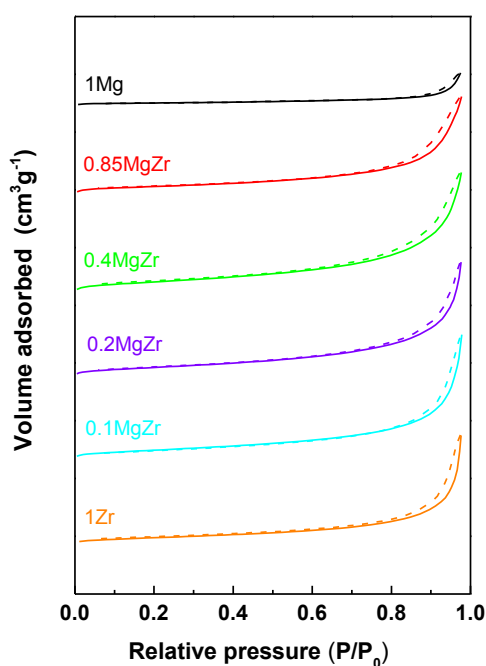


Figure 7.7. N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K measured with the fresh $x\text{MgZr}$ catalysts.

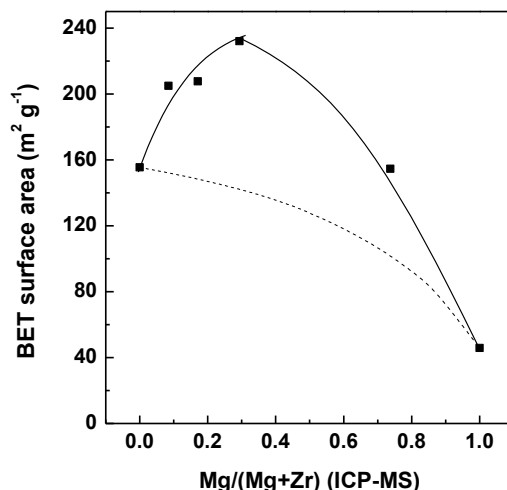


Figure 7.8. BET surface areas and mean pore diameters obtained for fresh $x\text{MgZr}$ catalysts treated in 25 vol.% O_2/Ar flow at 823 K (5 K min^{-1}) for 1 h.

Figure 7.9 shows a representative TEM picture of the agglomerates of particles typically found in the 0.2MgZr sample. Chemical analysis by EDS of the global agglomerate gave a Mg/Zr atomic ratio equals to 0.14, close to the value determined by ICP (0.21) indicating that, in overall, the particles are richer in Zr. This indicates that the picture corresponds to an agglomeration of $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ particles. We could not observe Mg-enriched particles that may be assigned to $c\text{-MgO}$, which were easily spotted in those samples with higher Mg contents (results not shown for the sake of simplicity). This indicates that $c\text{-MgO}$ particles are very scarce in the 0.2MgZr sample in agreement with the incipient presence detected by XRD. The size of the individual $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ particles observed in Figure 7.9 is around 10 nm, close to the value found by XRD data (5-8 nm) (Table 7.3). It is also remarkable that the $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ particles agglomerates are not very compact, creating an important interparticle mesoporosity and large surface areas. This particular appearance of the $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ agglomerates was also found in other calcined samples in which this $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ phase is present (picture not shown).

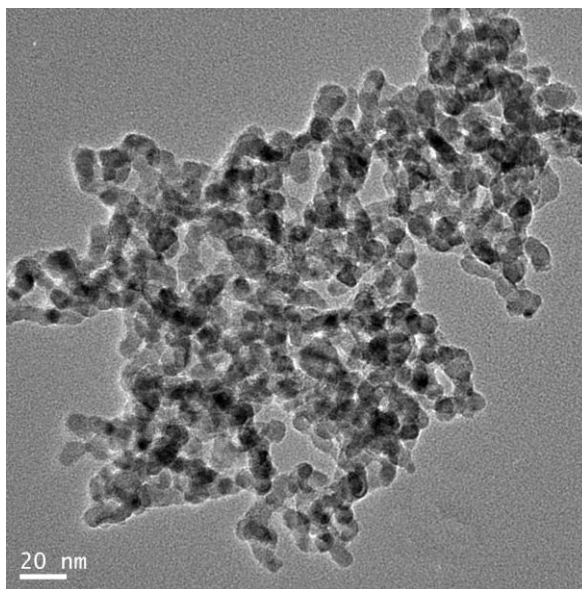


Figure 7.9. Transmission electron micrograph obtained for the 0.2MgZr sample.

Figure 7.10 shows the Mg 2s and Zr 3d regions of the X-ray photoelectron spectra of the $x\text{MgZr}$ series. A detailed summary of the most relevant spectral features is also presented in Table 7.4. The first comment concerns the concentration of the surface chemical species. Surface Mg/Zr atomic ratios measured by XPS are relatively similar to those obtained by ICP-MS for the bulk material. The comparable ratios reveal a homogeneous distribution of the different phases in the solid particles. This is in contrast to solids prepared via co-precipitation, for which we have previously reported the coverage of some $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ particles by $c\text{-MgO}$ as a consequence of the sequential precipitation of, first, the MgZr mixed oxides precursor and, eventually, the $c\text{-MgO}$ precursor.

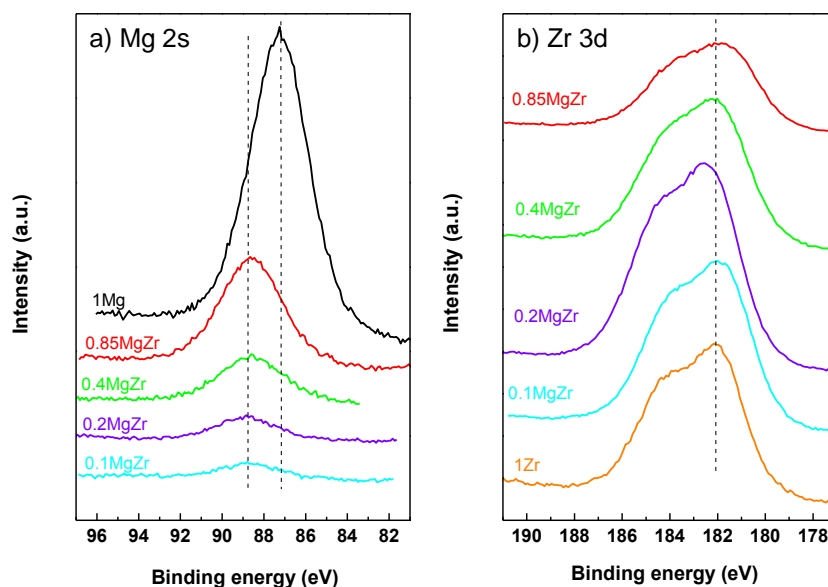


Figure 7.10. X-ray photoelectron spectra of the $x\text{MgZr}$ solids. Regions: (a) Mg 2s; (b) Zr 3d.

The binding energy (BE) of the Mg 2s core level (Figure 7.10a) measured in the 1Mg sample appears at 87.2 eV, and is ascribed to Mg^{2+} species in MgO. This peak is shifted to higher BE values (~ 88.5 eV) for all Zr-containing samples. We have recently observed that the BE of Mg^{2+} within the structure of $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ is shifted towards slightly larger BE with respect to that in $c\text{-MgO}$ (88.3 eV vs. 87.8 eV, Table 6.3). As shown in Figure 7.10b (Zr 3d region), the Zr $3d_{5/2}$ (181.9 eV) and Zr $3d_{3/2}$ (184.2 eV) components of Zr^{4+} species in ZrO_2 [195] are clearly distinguished in the Mg-free sample (1Zr). Only the Zr $3d_{5/2}$ level is reported in Table 7.4 for the sake of simplicity. No large differences in the Zr $3d_{5/2}$ level ($\text{BE} = 181.7 \pm 0.4$ eV) are observed among the samples. It should be noted that a similar effect was observed for the co-precipitated samples: the presence of Mg^{2+} within the structure of $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ did not result in a detectable shifting of BE value corresponding to the Zr $3d_{5/2}$ level.

Table 7.4. Summary of the most relevant XPS features of the fresh x MgZr catalysts.

Sample	Binding energy (eV)		Mg/Zr at. ratio	
	Mg 2s	Zr 3d _{5/2}	XPS	ICP-MS
1Mg	87.2	-	-	-
0.85MgZr	88.5	181.3	1.4	2.8
0.4MgZr	88.5	181.9	0.3	0.4
0.2MgZr	88.4	182.1	0.1	0.2
0.1MgZr	88.5	181.7	0.1	0.1
1Zr	-	181.9	-	-

In summary, cubic $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ solid solution, resulting from the dissolution of Mg^{2+} cations within cubic ZrO_2 structure, is present in all the Zr containing calcined samples and it is the main phase detected for the solids with nominal $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr})$ atomic ratio ≤ 0.4 . c -MgO predominates in 0.85MgZr sample and in this specific case arises from the decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and Mg hydroxynitrates precursors. c -MgO is also incipiently detected in those samples with $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr}) = 0.2$ and 0.4. In the latter case it seems to arise from the segregation of MgO out of the c - $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ solid solution while calcining. The latter c -MgO is in close contact with $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ phase and sharing an interface with it whereas, on the contrary, that in 0.85MgZr is not. This will have implications in the catalytic activity. The c - $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ particles with a size between 5-8 nm form a finer powder with less compact agglomerates than those formed by MgO particles, leading to a significant interparticle mesoporosity. In those solids in which the $\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ phase predominates possess high surface areas ($>200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

7.2. Catalytic activity measurements

The Mg-Zr catalysts have been evaluated in the aldol condensation of furfural with acetone. As shown in Figure 7.11, all the solids, except 0.1MgZr and pure ZrO_2 , are active catalysts for this reaction but without very large differences among them. Furfural conversions between 60 and 70% are reached after 3 h of reaction with the 0.2-1MgZr catalysts. This result is very appealing when compared to other values in literature [108], in which higher temperatures and reaction times are usually used. This may be related to the fact that in our experiments, the fresh catalyst is fully decarbonated and dehydrated because of the careful and rapid transference of the solid from the activation reactor to the catalytic reactor, thus preventing the contact with the ambient air.

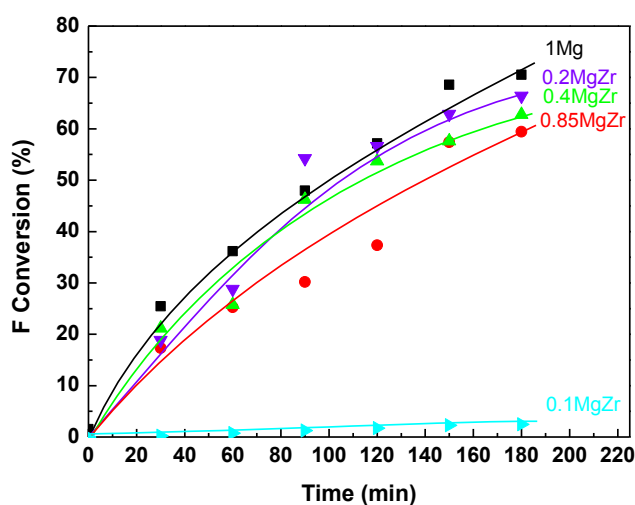


Figure 7.11. Evolution of furfural conversion levels with reaction time observed for the MgZr catalysts. Reaction conditions: 333 K, F:Ac molar 0,12, 7 wt.% catalyst to furfural, furfural concentration $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, total volume 50 mL. Legend: (■) 1Mg, (●) 0.85MgZr, (▲) 0.4MgZr, (▼) 0.2MgZr, (►) 0.1MgZr.

It is important to bear in mind that catalytic activity is related to Mg species as seen in chapter 6. The conversion values measured with 0.2MgZr and in 0.4MgZr

catalysts are unexpectedly high when compared to those which possess much larger Mg contents (like with 0.85MgZr and 1Mg catalysts). Hence, although the overall conversions of the surface species present in the 0.2MgZr and 0.4MgZr catalysts are similar to those in 1Mg and 0.85MgZr solids, a more informative comparison of the catalytic activity shown by these solids requires the normalization of measured rates per mol of Mg (moles of furfural converted per mol of Mg; Figure 7.12). This figure shows that the Mg sites present in the 0.2MgZr and 0.4MgZr catalysts possess apparently a larger intrinsic activity than those present in other catalysts. When explaining this effect it must be stressed that Mg-O-Zr sites of $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ nanoparticles are not very active, the activity of 0.1MgZr is quite small. The most remarkable difference between 0.1MgZr and 0.2-0.4MgZr samples is the presence of incipient diffraction lines of $c\text{-MgO}$. We have interpreted this phase as being formed by segregation from $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ during calcination. This segregated $c\text{-MgO}$ must be in close contact with the MgZr mixed oxide. Therefore we propose that Mg-O-Zr sites related to MgO and found in the interface between segregated $c\text{-MgO}$ and $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ are responsible of the high activity of 0.2MgZr and 0.4MgZr catalyst. As indicated by Figure 7.6, this segregation does not occur when calcining the 0.85MgZr precursor. Actually, in the 0.85MgZr sample the $c\text{-MgO}$ arises from decomposition of Mg hydroxides and hydroxynitrates and the interface is not formed. Therefore, the activity in 0.85MgZr arises primarily from the Mg-O-Mg sites present on $c\text{-MgO}$ which shows lower intrinsic activity. However, they are very abundant in 0.85MgZr and 1Mg so the final result is that their conversions are similar to that of 0.2-0.4MgZr catalysts. This result is in good agreement with the conclusions derived from chapter 6, *i.e.*, Mg-O-Zr sites related with $c\text{-MgO}$ were more active than Mg-O-Mg present in $c\text{-MgO}$.

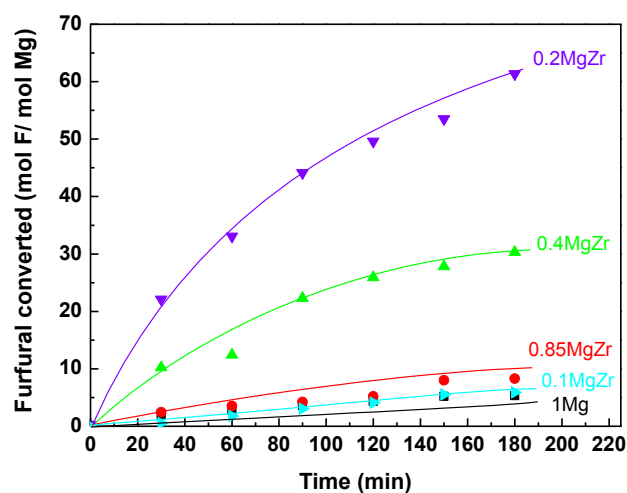


Figure 7.12. Furfural converted (normalized per mol of Mg) in aldol condensation with acetone. Reaction conditions: 333 K, F:Ac molar 0,12, 7 wt.% catalyst to furfural, furfural concentration $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, total volume 50 mL. Legend: (■) 1Mg, (●) 0.85MgZr, (▲) 0.4MgZr, (▼) 0.2MgZr, (▶) 0.1MgZr.

The selectivity to the three main reaction products (FA-OH, FA and F₂A) as a function of the total yield is represented in Figure 7.13. All the catalysts display the same trend and the selectivity values are found to be dependent on furfural conversion. At low furfural conversion values, FA-OH and FA are predominantly formed (95 and 5% selectivity, respectively); the dimmer F₂A is not detected. As the reaction proceeds, the selectivity to FA continuously increases up to 35% after 3 h of reaction, while the selectivity to FA-OH decreases to 60%. The selectivity to the dimer F₂A remains low (<5%) at all furfural conversion levels because of the high acetone/furfural molar ratio (*ca.* 10) used here. We note that this product distribution is almost identical to that obtained with the coprecipitated MgZr catalysts in chapter 6, indicating that the reaction pathway does not seem to be affected by the preparation method.

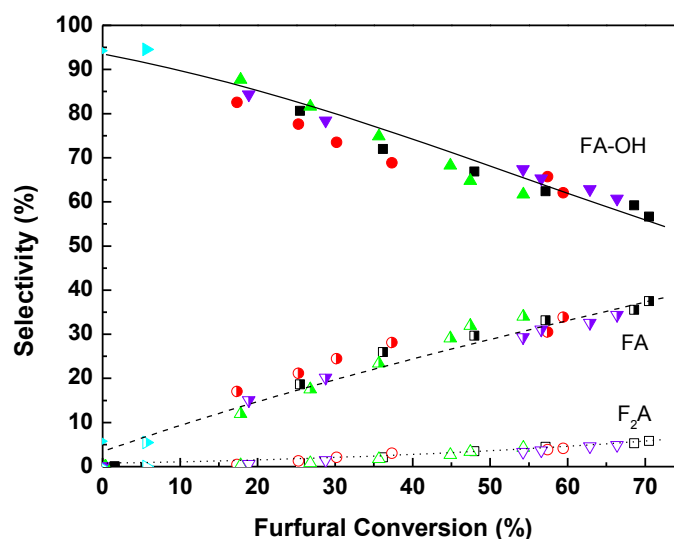


Figure 7.13. Selectivity as a function of furfural conversion in aldol condensation with acetone. Reaction conditions: 333 K, F:Ac molar 0,12, 7 wt.% catalyst to furfural, furfural concentration $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, total volume 50 mL. Legend: (■) 1Mg, (●) 0.85MgZr, (▲) 0.4MgZr, (▼) 0.2MgZr, (►) 0.1MgZr.

7.3. Catalyst recycling

Recycling experiments with 0.2MgZr and 0.85MgZr as representative catalysts of the Mg and Zr composition explored in this study have been also conducted. Experimentally, the used catalyst is washed with H₂O and methanol between two consecutive reaction cycles in order to remove all the compounds weakly adsorbed on the solid surface (see Experimental chapter for details). This methodology allows the correct determination of furfural conversion and yield values in successive runs. It is worthy to stress that in this recycling experiments the rinsing step of the catalyst with THF to collect organics retained by the catalyst (procedure used in Figure 7.11) is not conducted and therefore only the aqueous phase is analyzed. This means that both the

conversion and the yield to products, especially that to heavy products, are underestimated in these experiments.

The activity and selectivity of the 0.2MgZr catalyst was measured in two consecutive reactions, and a severe deactivation was observed: the activity of the second run was negligible (results were not shown). Although the sites of 0.2MgZr catalyst are very active, they are seriously deactivated during the first run and no activity was observed in the second cycle. One plausible possibility involves the fouling of the surface active sites by deposition or chemisorption of reaction intermediates or secondary products. This would be supported by the fact that the catalyst turns brownish after the reaction. Hence, the Mg-O-Zr sites at the interface between $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ and segregated $c\text{-MgO}$ particles are rapidly deactivated by fouling or poisoning of heavy products formed by these active sites. Another explanation is the leaching of Mg derived species; this has been proven to exist in Mg oxides as seen in chapter 6, and, as it will be reported below, in the 0.85MgZr catalyst here studied. The leaching would result in the dissolution of the small amount of $c\text{-MgO}$ present in this catalyst and therefore it can also participate of the deactivation.

Furfural conversion and yield to FA and FA-OH for the 0.85MgZr catalyst after 3 h of reaction for three consecutive runs is represented in Figure 7.14. The conversion decreased in successive cycles but in a less drastic manner than in 0.2MgZr. Actually in the third run the catalyst still shows a conversion larger than 20%. The decline in the yield to FA and to undetected products is mostly explained for the lower furfural conversion values of the second run. For the third run, the decrease observed for the yields to FA and FA-OH was less important compared to the second reutilization, indicating that catalyst deactivation occurs predominantly during the first use of the solid. Similar results have been reported for coprecipitated Mg-Zr catalysts.

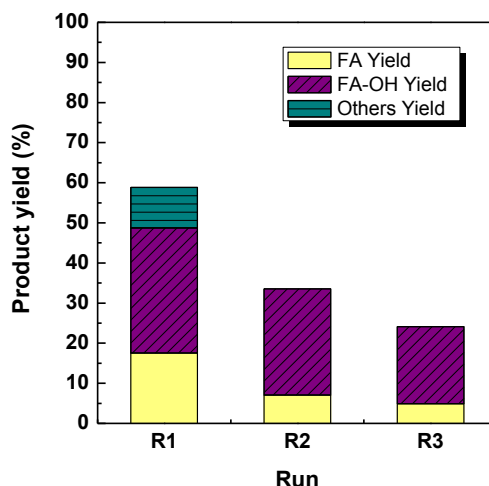


Figure 7.14. Reutilization of 0.85MgZr for furfural aldol condensation with acetone.
Reaction conditions: 333 K, F:Ac molar 0,12, 7 wt.% catalyst to furfural, furfural concentration $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL, total volume 5 mL

Apparently, the Mg-O-Mg sites are more resistant against deactivation than interface Mg-O-Zr sites, probably because they are less prone to the formation of heavy products. In addition, MgO phase may be readily hydrated to yield $\text{Mg}(\text{OH})_2$ when in contact with H_2O . $\text{Mg}(\text{OH})_2$ shows a lower activity in furfural/acetone aldol condensation and this may also explain the smooth decline observed in the second and third run.

Finally, we have to consider that the solubilization of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formed by contact with the reaction medium can also lead to a decrease of the number of catalytic active sites available for subsequent reaction cycles. The liquid after the first reaction cycle with the 0.85MgZr catalyst was analyzed by ICP-MS to quantify the presence of Mg. In all the cases, this amount was *ca.* 30 ppm, proving the leaching of the MgO phase. We verified in the previous chapter that the contribution of the leached species to the overall activity is limited and that the heterogeneous contribution was predominant. The value only represents 1.5% of the initial mass of the catalyst and if we consider only the weight of the Mg in the catalyst, the amount solubilized

represents 8%. Leaching in 0.85MgZr catalyst would have an impact in the global deactivation only in long term operations but it would provoke the deactivation when the molar fraction $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr})$ of the catalyst is low, as in the case of the 0.2MgZr catalyst.

The quantity of leached Mg is not very remarkable, and the Mg species in the liquid phase do not necessarily have to be forming Mg^{2+} and OH^- as the pH of the solution is much lower than the corresponding to this reaction (9 vs. 11.5). Indeed, the solubility of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is lower than the value obtained (9.8 vs. 30 ppm respectively) [210].

7.4. Conclusions

Alcogel methodology applied to the preparation of mixed Mg-Zr solids renders the formation of two phases, $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ and $c\text{-MgO}$. The $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ phase is a solid solution in which Mg^{2+} partially substitutes Zr^{4+} positions stabilizing a $c\text{-ZrO}_2$ framework and appears as uniform ultra-fine nanoparticles powder, poorly agglomerated and hence possessing high porosity and an increased surface area ($> 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

In solids with nominal atomic $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr}) \leq 0.4$, the $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ predominates and a minor concentration of $c\text{-MgO}$ phase is detected. This $c\text{-MgO}$ arises from the segregation of Mg^{2+} out of the MgZr solid solution during calcination of the precursors, therefore is in close contact with the $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ particles and provides Mg-O-Zr sites at the interface of these two phases. On the contrary, in solids with nominal atomic $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr}) \geq 0.85$ the origin of $c\text{-MgO}$ is different: decomposition of Mg hydroxide and hydroxynitrate precursors. This $c\text{-MgO}$ is not in close contact with $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ and presents a lower surface area.

No important differences in catalytic performance for the furfural/acetone aldol condensation reaction are found among the solids with $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr})$ atomic ratio > 0.1 . For those with nominal at. $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr}) \geq 0.85$ in which $c\text{-MgO}$ prevails, the catalytic

activity is associated to very abundant, although with low intrinsic activity, Mg-O-Mg sites present on its surface. On the contrary, for catalysts with a nominal at. Mg/(Mg+Zr) ≤ 0.4 in which the $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ phase predominates, the presence of segregated $c\text{-MgO}$ in close contact with $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ is proposed to hold very active Mg-O-Zr sites. The reutilization tests shows that both type of sites deactivate, being fouling or poisoning by heavy secondary products, hydration of $c\text{-MgO}$ and leaching of Mg species the main effects involved in the deactivation

8. CAPÍTULO 8: EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN Y DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN^a

^a **I. Sádaba**, M. Ojeda, R. Mariscal, R. Richards, M. L. Granados. 2011. Mg-Zr mixed oxides for aqueous aldol condensation of furfural with acetone: Effect of preparation method and activation temperature. *Catalysis Today* 167, 77-83.

Índice

8.1. Resultados de actividad catalítica	225
8.2. Caracterización de catalizadores	227
8.3. Conclusiones: relaciones estructura-actividad	233

Para finalizar el bloque de resultados 2, este capítulo pretende completar el estudio de la reacción de condensación aldólica de furfural y acetona empleando catalizadores basados en óxidos Mg-Zr. Para ello, se estudió el efecto de la temperatura de activación del precursor en las propiedades catalíticas de un catalizador con una fracción atómica $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Zr})$ de 0.5 (0.5MgZr) preparado siguiendo las dos rutas estudiadas en esta tesis (coprecipitación y alcogel). La razón de emplear una fracción 0.5 es para situarnos en una posición intermedia, esto es, un catalizador con composición de fases similar, tanto de $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, como $c\text{-MgO}$. Catalizadores con fracciones atómicas mayores dan lugar mayoritariamente a fase $c\text{-MgO}$, mientras que siguiendo el método de coprecipitación no se obtuvieron catalizadores activos por debajo de 0.5. Por eso, se prepararon los catalizadores de acuerdo con los métodos explicados en los capítulos anteriores y fracción atómica 0.5.

Para cada método de preparación se eligieron 3 temperaturas diferentes de activación. Estas temperaturas fueron: 383 (sin tratamiento), 573 y 873 K. Así pues, los catalizadores se denominaron MgZr-CO o MgZr-AL en función del método de preparación empleado, coprecipitación o alcogel respectivamente. A este nombre se le añade un sufijo en función del tratamiento térmico recibido. En el caso de 383 K, esto es, el precursor, se añade $-p$. Para 573 K se añade LT (“*low temperature*”) y para 873 K HT (“*high temperature*”). La nomenclatura puede consultarse en la Tabla 8.1. El tratamiento se realizó en un flujo de O_2/Ar al 20% en volumen de O_2 .

8.1. Resultados de actividad catalítica

Como la formación de FA-OH, FA y F_2A representó el 90-100% de los productos de reacción (balance de carbono), se empleó como variable comparativa los rendimientos totales a productos detectados en el cromatógrafo de gases (Figura 8.1). Así, se midieron las cinéticas de la reacción de los diferentes sólidos en condensación aldólica de furfural y acetona en condiciones iguales a las de los capítulos precedentes.

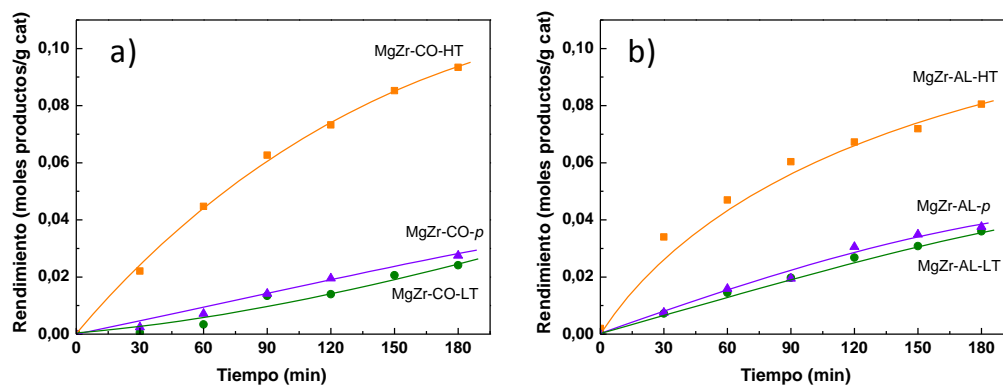


Figura 8.1. (a) Rendimiento a los productos de reacción obtenidos en la condensación de furfural y acetona con los sólidos preparados por coprecipitación y (b) alcogel a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

Primero, es de destacar que independientemente del método de preparación usado para sintetizar los materiales, estos necesitan ser tratados a elevada temperatura (873 K) para obtener altos rendimientos a los productos de reacción. Los valores de actividad catalítica mostrados por estos materiales son muy similares. Además, encontramos que independientemente de la ruta de síntesis, la actividad catalítica de la muestra sin tratamiento (-p) y de la activada a baja temperatura es prácticamente coincidente.

En la Figura 8.2 se muestran los valores de selectividad a los tres productos de reacción principales obtenidos con las muestras más activas (MgZr-XX-HT) para diferentes valores de conversión. La distribución de productos es idéntica con ambas muestras, como ya se adelantó en el capítulo anterior, hecho que indica que las etapas cinéticamente relevantes de la reacción son las mismas.

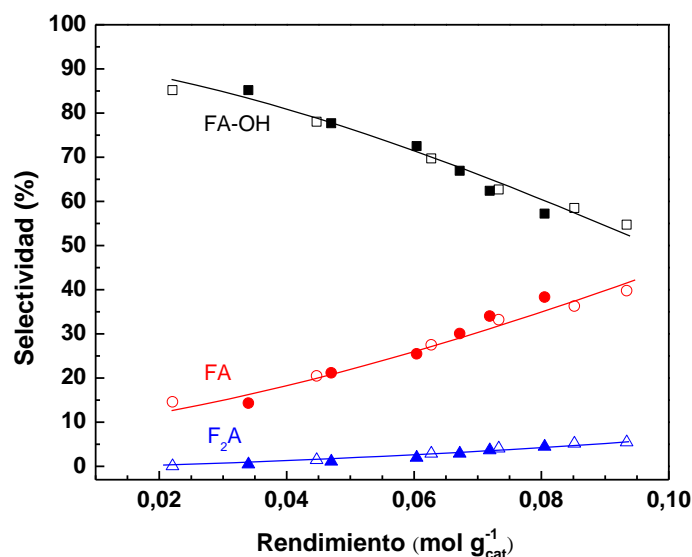


Figura 8.2. Efecto de la conversión en la selectividad para los catalizadores MgZr-CO-HT (símbolos abiertos) y MgZr-AL-HT (símbolos cerrados) en la condensación aldólica de furfural y acetona a 333 K (F:Ac molar 0,12, 7% peso de catalizador respecto a furfural, concentración furfural $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mL).

8.2. Caracterización de catalizadores

La evolución térmica de los precursores preparados por coprecipitación y alcogel se investigó por termogravimetría (TGA y DTG; Figura 8.3). El precursor MgZr preparado por coprecipitación mostró dos procesos significativos de pérdida de peso centrados a 380 y 645 K en los perfiles térmicos (Figura 8.3a), lo que corresponde a la deshidratación de óxi-hidróxido de zirconio y del hidróxido de magnesio, respectivamente. En el caso del sólido preparado por el método del alcogel (Figura 8.3b), se observan dos procesos a 361 y 635 K que se asignan a la desorción de agua fisisorbida y el segundo a la descomposición de los grupos etoxi y nitrato de la muestra.

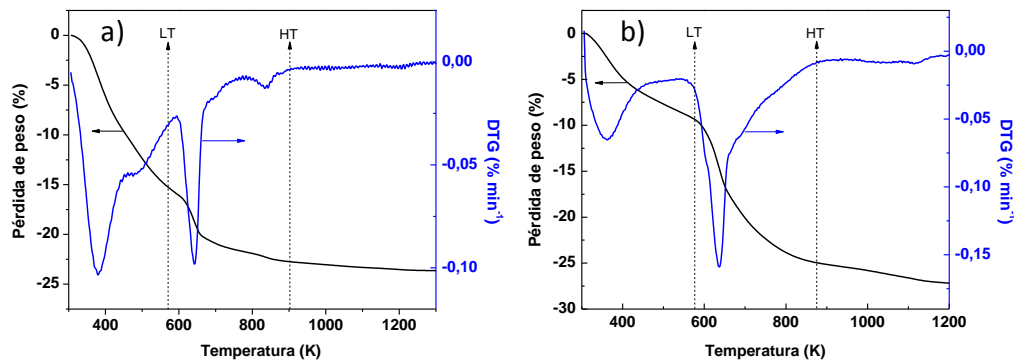


Figura 8.3. Perfiles térmicos de los precursores MgZr preparados por (a) coprecipitación y (b) alcogel.

En la Tabla 8.1 se muestra la nomenclatura y la superficie específica de las muestras calculada a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Los valores de área BET obtenidos con el método del alcogel son significativamente superiores (1,7-1,9 veces) que los obtenidos con las muestras coprecipitadas. En ambos casos, al incrementar la temperatura de tratamiento térmico se obtienen sólidos con menores áreas específicas.

Tabla 8.1. Nomenclatura, área superficial y tamaño de partícula cristalina de las fases detectadas en los sólidos MgZr preparados por las metodologías de coprecipitación y alcogel.

Nomenclatura	Preparación	Tratamiento (K)	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	Tamaño de partícula cristalina (nm) ^b		
				Mg _x Zr _{1-x} O _{2-x}	Mg(OH) ₂	MgO
MgZr-CO-LT	Coprecipitación	573	184	2,1	24,9	-
MgZr-CO-HT	Coprecipitación	873	114	17,4	-	10,2
MgZr-AL-LT	Alcogel	573	311	4,7	-	8,8
MgZr-AL-HT	Alcogel	873	215	3,4	-	14,4

En la Figura 8.4 se representan los patrones de difracción obtenidos con las muestras sin tratar (-p) y las tratadas a baja (-HT) y alta (-HT) temperatura. Como ya se observó anteriormente, el MgZr-CO-p consiste en una mezcla de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hexagonal (Fichero PDF 01-076-0667) y oxi-hidróxido de zirconio amorfo. Al tratar el precursor en flujo de O_2/Ar a baja temperatura (573 K; MgZr-CO-LT), se detecta la misma especie cristalina $\text{Mg}(\text{OH})_2$ junto con una fase poco cristalina de óxido mixto Mg-Zr (fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, Fichero PDF 01-077-2156). Para mayores temperaturas de calcinación (873 K; MgZr-CO-HT), el óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ se hace más cristalino y aparece además MgO cúbico (Fichero PDF 01-077-2364) por deshidratación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

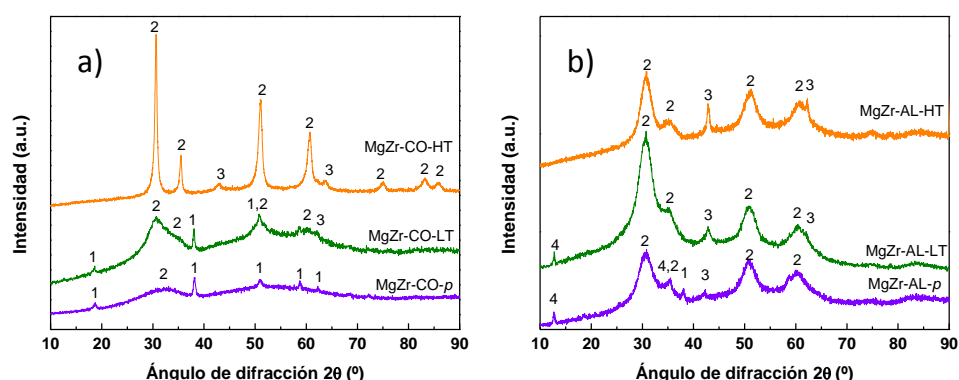


Figura 8.4. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos preparados por (a) coprecipitación o (b) alcogel. Identificación de fases: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hexagonal (1); óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ (2); c-MgO (3); $\text{Mg}_2(\text{OH})_{3.24}(\text{NO}_3)_{0.76}(\text{H}_2\text{O})_{0.24}$ hexagonal (4).

En el caso de la preparación por el método del alcogel situación es diferente (Figura 8.4b). Se observa la presencia de fase óxido mixto cristalina $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ en el precursor (MgZr-AL-p). Además, las líneas de difracción atribuidas al MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y al hidróxido nitrato de magnesio hidratado ($\text{Mg}_2(\text{OH})_{3.24}(\text{NO}_3)_{0.76}(\text{H}_2\text{O})_{0.24}$) (Código PDF 00-047-0436) también aparecen en el precursor. Al tratar el sólido a 573 y 873 K (MgZr-AL-LT y MgZr-AL-HT respectivamente), la fase óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ cristaliza mejor, como puede deducirse del estrechamiento de los picos de

difracción, y los hidróxidos y nitratos de magnesio se van transformando progresivamente en *c*-MgO. Los datos de XPS revelarán que puede haber una fuente adicional de *c*-MgO.

En resumen, tras el tratamiento a 873 K, los sólidos presentan las mismas fases cristalinas, independientemente del método de preparación. Es relevante destacar que las posiciones del pico de difracción del plano (111) de la fase *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} para las muestras HT preparadas por los dos métodos de preparación no coinciden. El valor obtenido según el método de coprecipitación está desplazado a valores mayores de ángulo de difracción (30,64° frente 30,56° para coprecipitados y alcogel, respectivamente). Este hecho parece indicar que la capacidad de la fase óxido mixto formada por el método de coprecipitación es capaz de acomodar más cantidad de magnesio en su estructura. Tras el tratamiento a 573 K las diferencias son más notables. En el caso del alcogel no se observa Mg(OH)₂ (1) y ya se detecta la presencia de *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} y MgO.

En la Tabla 8.1 se muestran los valores de tamaño de partícula cristalina calculados a partir de la ecuación de Scherrer para los sólidos tratados a 573 y 873 K. El valor mostrado para la muestra MgZr-CO-LT es aproximado ya que es poco cristalina y por lo tanto es sólo una estimación. Puede observarse que el método del alcogel conduce a la formación de partículas de fase óxido mixto *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} con un tamaño mucho menor que el caso de los coprecipitados (3,4 nm frente a 17,4 nm respectivamente para las muestras HT). En cambio, no se observan diferencias significativas en los tamaños de partícula cristalina de la fase MgO (14,4 nm frente a 10,2 nm respectivamente para las muestras HT). En el caso del método alcogel, el tamaño de partícula cristalina en la fase óxido mixto se mantiene constante al aumentar la temperatura, mientras que en el caso de la fase MgO se aprecia una aglomeración con la temperatura. Sin embargo, para las muestras coprecipitadas sí que existe una gran sinterización de la fase óxido mixto *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}, pasando de valores menores de 3 nm a 17,4 nm.

En la Tabla 8.2 se recogen los datos más relevantes del análisis de los sólidos por XPS para los niveles Mg 2s, O 1s, Zr 3d y C 1s. Teniendo en cuenta lo estudiado en los capítulos anteriores (Tabla 6.3, página 167), puede observarse que en el caso del método de coprecipitación el desplazamiento observado en la posición del pico del nivel Mg 2s y asignado a la presencia de especies Zr^{4+} sobre la superficie de la fase *c*-MgO no se produce tras el tratamiento a baja temperatura, ya que, todavía existe el hidróxido de magnesio. En el método del alcogel, estas especies de Zr^{4+} sobre la fase de *c*-MgO no aparecen, ya que sólo se produce durante la preparación por coprecipitación como consecuencia de la precipitación secuencial explicada en el capítulo dedicado a los coprecipitados.

Tabla 8.2. Resumen de los datos más relevantes de XPS de los sólidos MgZt.

Muestra	Energía de ligadura (eV)				Relación atómica Mg/Zr	
	Mg 2s	O 1s	Zr 3d _{5/2}	C 1s	XPS	ICP-MS
MgZr-CO-LT	88,0	530,7	181,4	284,5 289,4	1,8	0,7
MgZr-CO-HT	89,1	530,3	181,8	284,5	2,7	0,7
MgZr-AL-LT	88,1	530,2	181,4	284,6 288,1	0,5	0,6
MgZr-AL-HT	88,4	530,1	181,6	284,6	2,9	0,6

Además, los espectros de la región C 1s para los dos métodos de preparación muestran claras diferencias para los sólidos tratados a alta y baja temperatura. El pico a 284,6 eV se fijó como en casos anteriores al carbono adventicio debido a la contaminación atmosférica. Además de esta componente, aparecen otras contribuciones en las muestras tratadas a baja temperatura (Figura 8.5). En la muestra MgZr-CO-LT aparece una señal a 289,3 eV asignado a grupos carbonatos procedentes de la carbonatación ocurrida durante la coprecipitación y el secado de los precursores en aire. Estos grupos carbonato se eliminan al tratar el sólido a altas temperaturas,

como se vio en el capítulo correspondiente. En la muestra MgZr-AL-LT, se observa asimismo otra contribución, pero en este caso a 288,3 eV, en una posición diferente a la del carbonato anteriormente descrita y que se asigna al carbono en grupos C-O orgánicos. Refleja la presencia de grupos etoxi en la superficie del catalizador. Al igual que en el caso anterior, estas especies se eliminan tratando a temperatura superior.

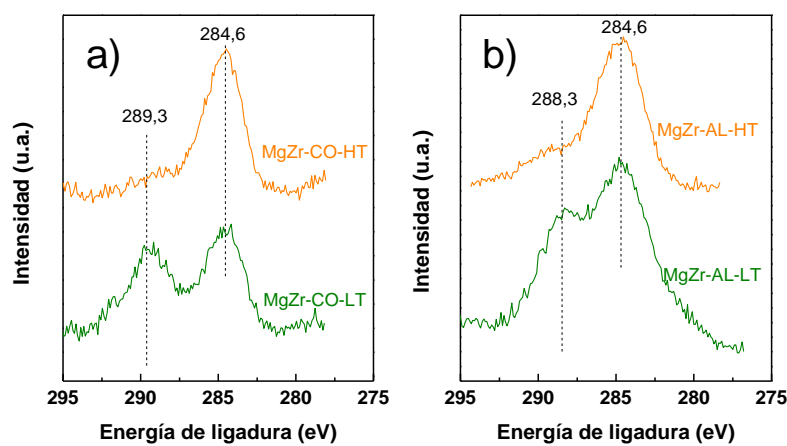


Figura 8.5. Espectros XPS de los sólidos en los niveles C 1s. (a) Preparado por coprecipitación y (b) preparado por alcogel

La relación atómica Mg/Zr medida por XPS para la muestra preparada por coprecipitación (1,8 para MgZr-CO-LT) es mayor que la obtenida por ICP-MS, lo que evidencia un enriquecimiento superficial en Mg, como ya se constató anteriormente para los coprecipitados. Pero además, este enriquecimiento se ve favorecido por la temperatura, ya que se obtienen valores de 2,7 en el caso de la muestra MgZr-CO-HT. Este hecho refleja la sinterización de la fase óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ (como ya se vio el estrechamiento de los picos en XRD) que hace que la contribución relativa de la señal XPS proveniente del Zr superficial disminuya con respecto a la del Mg y de este modo se incrementa la relación Mg/Zr.

De manera interesante, la relación atómica superficial Mg/Zr medido por XPS para la muestra MgZr-AL-LT es muy similar a la relación másica obtenida por ICP-MS (0,5y 0,6 respectivamente). Sin embargo, al aumentar la temperatura de

tratamiento la relación superficial Mg/Zr aumenta considerablemente. En este caso, según los datos de XRD, la fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ no experimenta una sinterización por lo tanto el aumento de la relación Mg/Zr no es debido a una disminución relativa de la señal de Zr en el denominador. Una inspección más detallada de la posición de las reflexiones del óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ muestra que al calcinar se desplazan hacia valores de ángulo menores. Por ejemplo la reflexión correspondiente al plano (111) pasa de $2\theta = 30,74^\circ$ en el sistema AL-LT a $2\theta = 30,56^\circ$ para AL-HT. Esto significa que la celda unidad se ha expandido y por lo tanto se ha producido la salida de Mg^{2+} de la estructura. En otras palabras se ha segregado $c\text{-MgO}$ fuera del sólido $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Esta salida podría explicar el aumento de la relación XPS Mg/Zr. Por lo tanto el $c\text{-MgO}$ que se observa por XRD procede tanto de la descomposición de los precursores de Mg como de la segregación desde el óxido mixto.

8.3. Conclusiones: relaciones estructura-actividad

Los dos métodos de preparación conducen a catalizadores que son mucho más activos cuando se calcinan a 873 K. Las razones para esta activación son diferentes. En el caso de la coprecipitación la principal razón es que se necesita que se forme el $c\text{-MgO}$ desde el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para que existan los sitios Mg-O-Zr presentes sobre el $c\text{-MgO}$ que como vimos en el capítulo 6 son los que poseen una elevada actividad intrínseca. Además, al calcinar a 873 K se eliminan los carbonatos presentes que envenenan los sitios activos.

En el caso de la ruta alcogel la razón es distinta: se necesita calcinar a elevadas temperaturas para que se segregue el $c\text{-MgO}$ desde el óxido mixto $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ y se forme una interfase con sitios Mg-O-Zr en las zonas de contacto íntimo entre el $c\text{-MgO}$ segregado y el $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Además calcinar a elevadas temperaturas limpia la superficie de restos orgánicos que cubren y/o envenenan los centros superficiales.

9. CHAPTER 9: CONCLUSIONS

In the present manuscript a thorough study of the catalytic dehydration of xylose to lead furfural and its subsequent aldol condensation with acetone has been carried out. Both reactions are of great interest in the context of biorefineries, allowing the development of new process to obtain chemicals and fuels based on renewable resources instead of fossil feedstocks.

Despite the fact that in each chapter the particular conclusions have been explained, in this section a compilation of the **main general conclusions** deduced from the results of the present memory are listed.

First of all, concerning results package 1, devoted to the catalytic dehydration of xylose to furfural, it must be stressed that two different types of acid catalysts were for the first time employed in this reaction: vanadyl phosphates and poly(styrene sulfonic) acid. Both were found to be active and selective in the reaction under the conditions tested. Vanadyl pyrophosphate presented the best catalytic behavior among all the different vanadyl phosphates tested. Further studies revealed that the soluble V and P species leached from the solid at very low concentration (10 mM) were totally responsible for the activity and the solid acts as a source of very active V and P species. Additionally, poly(styrene sulfonic) acid, which is a soluble polymer, was successfully heterogeneized by forming a nanocomposite with silica, providing a very promising and reusable catalyst that can be potentially prepared from polystyrenic residues.

Regarding the second results package devoted to the base-catalyzed aldol condensation of furfural with acetone, a detailed study of the reaction products was conducted, and two different series of magnesium zirconium mixed oxides were synthesized. The first series was prepared following a coprecipitation method. A calcinations step at 873 K is required to decompose the precursors to the active oxides. An exhaustive characterization of the precursors and of the activated catalysts was carried out to unveil the structure of the catalysts and correlate it with the catalytic properties. The formation of $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ solid solution and $c\text{-MgO}$ was observed,

their relative concentration depends on the at. Mg/(Mg+Zr) used for preparation. The active sites present in all the phases were identified and it was found that the most active site was the Mg-O-Zr present on *c*-MgO phase due to the deposition of Zr⁴⁺ over the *c*-MgO precursor phase during the sequential precipitation of the precursors. The other species identified, Mg-O-Zr sites on *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} and Mg-O-Mg sites on *c*-MgO, were less active.

The second series was synthesized via a novel method consisting in an alcogel formation and the supercritical fluid drying of the alcogel precursor thus formed. This preparation route also results in the formation of *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} solid solution and *c*-MgO and again their relative concentration depends on the at. Mg/(Mg+Zr) used for preparation. However with this method a fine powder of aggregates of 3-5 nm *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} nanoparticles is formed resulting in a much higher surface area phase. Additionally during the calcination step required to activate the catalyst, the segregation of *c*-MgO phase out of the *c*-Mg_xZr_{1-x}O_{2-x} solid solution takes place, providing a close contact between these two phases. This results in the formation of very active Mg-O-Zr sites at the interface between both phases.

Nevertheless, the catalysts prepared by both routes were not stable in the aqueous medium and could be reused only for a limited number of reaction cycles. The hydration of the active sites, the leaching of active species, and in a minor extension, the deposition of heavy by-products were proposed as very likely causes of deactivation. It was also found that there is a contribution to the overall activity from the leached species but this contribution was minor than that from surface sites in the Mg-Zr catalysts.

En el presente manuscrito se ha llevado a cabo un estudio a fondo de la deshidratación catalítica de la xilosa para obtención de furfural y su posterior condensación aldólica con acetona. Ambas reacciones son de gran interés en el contexto de la bio-refinerías, lo que permite el desarrollo de nuevos procesos para obtener productos químicos y combustibles basados en recursos renovables, en lugar de materias primas fósiles.

A pesar de que en cada capítulo se han explicado las conclusiones concretas, esta sección pretende ser una recopilación de las principales conclusiones generales deducidas de los resultados obtenidos.

En primer lugar, en el bloque de resultados 1, dedicado al estudio de la deshidratación de xilosa para obtener furfural, se emplearon dos tipos de catalizadores ácidos: fosfatos de vanadilo y ácido poliestirensulfónico (APES) (BT 1). Ambos fueron activos y selectivos en la reacción en las condiciones ensayadas. La fase pirofosfato de vanadilo presentó el mejor comportamiento catalítico entre todos los diferentes fosfatos de vanadio probados, aunque estudios posteriores revelaron que especies de V y P solubles en muy baja concentración (10 mM) procedentes de la lixiviación de los sólidos eran las responsables de la actividad en su totalidad. De modo que el sólido era una fuente de especies muy activas de V y P. Además, el APES, que es un polímero soluble, se heterogeneizó con éxito mediante la formación de un nanocomposite con sílice, obteniéndose de este modo un catalizador muy prometedor y reutilizable, que puede ser preparado potencialmente a partir de residuos de poliestireno.

En lo que respecta al bloque de resultados 2, dedicado a la condensación aldólica de furfural con la acetona, se realizó un estudio detallado de los productos de reacción, y se sintetizaron dos series diferentes de óxidos mixtos de magnesio y zirconio. La primera serie fue preparada por el método de coprecipitación. En este caso se observó la necesidad de llevar a cabo una etapa de calcinación a 873 K previa para descomponer el precursor y formar los óxidos activos. Se llevó a cabo una

caracterización exhaustiva de los precursores y de los catalizadores frescos para estudiar la estructura de los catalizadores y poder establecer una correlación con las propiedades catalíticas. Se observó la formación de una fase de disolución sólida $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ y otra $c\text{-MgO}$, siendo su concentración relativa dependiente de la fracción atómica $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Zr})$ utilizada en la preparación. Los centros activos presentes en todas las fases se identificaron y se encontró que el centro más activo fue el Mg-O-Zr en fase de MgO cúbico formado como consecuencia de la deposición de Zr^{4+} sobre la fase $c\text{-MgO}$ durante la precipitación secuencial de los precursores. Las otras especies identificadas, los centros Mg-O-Zr en la fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ y los centros Mg-O-Mg en la fase $c\text{-MgO}$, fueron menos activos.

La segunda serie fue sintetizada mediante un novedoso método que consiste en una formación alcogel seguido de un secado supercrítico del precursor alcogel formado. Esta ruta de preparación también conlleva a la formación de una fase de disolución sólida $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ y otra de $c\text{-MgO}$, y de nuevo su concentración relativa depende de la fracción atómica $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Zr})$ utilizada en la preparación. Sin embargo, con este método se forma un polvo fino constituido por agregados de 3-5 nm de nanopartículas de fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, dando como resultado una fase con un área específica mucho mayor. Además, durante la etapa de calcinación para activar el catalizador, se produce una segregación de magnesio de la fase $c\text{-Mg}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ que conduce a la formación de la fase $c\text{-MgO}$, que queda en contacto cercano con la fase de óxido mixto. Esto se traduce en la formación de centros Mg-O-Zr muy activos en la interfase entre ambas fases.

Sin embargo, los catalizadores preparados por ambas rutas no fueron estables en el medio acuoso y sólo pudieron ser reutilizados durante un número limitado de ciclos catalíticos. Se propusieron varias causas de desactivación: la hidratación de los centros activos, la lixiviación de especies activas, y en menor medida, la deposición de subproductos pesados. También se detectó una contribución de especies de lixivadas a la actividad general (contribución homogénea), pero esta aportación fue menor que la de los centros activos sobre la superficie de los catalizadores de Mg-Zr .

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews*. 107 (2007) 2411-2502.
- [2] R.W.R. Zwart, R. Van Ree, E. Annevelink, E. De Jong, 2006.
- [3] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries - Industrial Processes and Products Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH, 2005.
- [4] F. Cherubini, G. Jungmeier, M. Wellisch, T. Willke, I. Skiadas, R. Van Ree, E. De Jong, *Biofuels, bioproducts & biorefining*. 3 (2009) 534-546.
- [5] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical Reviews*. 106 (2006) 4044-4098.
- [6] A.S. Mamman, J.-M. Lee, Y.-C. Kim, I.T. Hwang, N.-J. Park, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, J.-S. Hwang, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2 (2008) 438-454.
- [7] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green chemistry*. 12 (2010) 1493-1513.
- [8] G. Centi, R.A. van Santen, *Catalysis for Renewables. From Feedstock to Energy Production*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [9] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Applied Catalysis A: General*. 385 (2010) 1-13.
- [10] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green chemistry*. 12 (2010) 539-554.
- [11] K.J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, Elsevier Science, 2000.
- [12] J.W. Döbereiner, *Annalen der Pharmacie*. 3 (1832) 141-146.
- [13] A. Gandini, M.N. Belgacem, *Progress in Polymer Science*. 22 (1997) 1203-1379.
- [14] A. Gandini, *Green chemistry*. 13 (2011) 1061-1083.
- [15] G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Catalysis Today*. 111 (2006) 119-132.
- [16] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angewandte Chemie*. 46 (2007) 2-22.
- [17] G.W. Huber (Ed.), NSF. 2008. *Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries.*, National Science Foundation. Chemical, Bioengineering, Environmental, and Transport Systems Division, 2008.
- [18] R.E.H. Sims, W. Mabey, J.N. Saddler, M. Taylor, *Bioresource Technology*. 101 (2010) 1570-1580.
- [19] G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathoner, *Catalysis Today*. In Press, Corrected Proof (2010).
- [20] B.H. Wojcik, *Industrial & engineering chemistry research*. 40 (1948) 210.
- [21] R.M. Lukes, C.L. Wilson, *Journal of the American Chemical Society*. 73 (1951) 4790.
- [22] G. Gardos, L. Pechy, E. Csaszar, B. Szigeti, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*. 3 (1975) 589-602.

- [23] A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, N. Vollandier, *Angewandte Chemie International Edition*. 50 (2011) 2375-2378.
- [24] J.-P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, *Angewandte Chemie International Edition*. 49 (2010) 4479-4483.
- [25] J.-P. Lange, W.D. van de Graaf, R.J. Haan, *ChemSusChem*. 2 (2009) 437-441.
- [26] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, *Science*. 308 (2005) 1446-1450.
- [27] C.J. Barret, J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental*. 66 (2006) 111-118.
- [28] J.N. Chheda, J.A. Dumesic, *Catalysis Today*. 123 (2007) 59-70.
- [29] R. West, Z.Y. Liu, M. Peter, J.A. Dumesic, *ChemSusChem*. 1 (2008) 417-424.
- [30] R. Xing, A.V. Subrahmanyam, H. Olcay, W. Qi, G.P. Van Walsum, H. Pendse, G.W. Huber, *Green chemistry*. 12 (2010) 1933-1946.
- [31] H. Shapouri, J. Duffield, A. McAloon, M. Wang, Renewable Energy, USDA, 2004.
- [32] R. Melamu, H. von Blottnitz, *Journal of Cleaner Production*. 19 (2011) 138-144.
- [33] F. Cherubini, *Energy Conversion and Management*. 51 (2010) 1412-1421.
- [34] F. Cherubini, A.H. Strømman, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 437-451.
- [35] F. Cherubini, G. Jungmeier, *The international journal of life cycle assessment*. 15 (2010) 53-66.
- [36] D. Martín Alonso, R. Mariscal, M. López Granados, P. Maireles-Torres, *Catalysis Today*. 143 (2009) 167-171.
- [37] R. Rinaldi, F. Schuth, *Energy & Environmental Science*. 2 (2009) 610-626.
- [38] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green chemistry*. 13 (2011) 520-540.
- [39] W. De Jong, G. Marcotullio, *International journal of chemical reactor engineering*. 8 (2010).
- [40] M.J. Antal, T. Leesomboon, W.S. Mok, *Carbohydrate Research*. 217 (1991) 71-85.
- [41] A.S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, A.A. Valente (Eds.), *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [42] M.R. Nimlos, X. Qian, M. Davis, M.E. Himmel, D.K. Johnson, *The journal of physical chemistry. A*. 110 (2006) 11824-11838.
- [43] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemelä, *ChemSusChem*. 4 (2011) 1002-1016.
- [44] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Industrial Crops and Products*. 7 (1998) 95-99.
- [45] Y.C. Kim, H.S. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 7 (2001) 424-429.
- [46] R. O'Neill, M. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, *Industrial & engineering chemistry research*. 48 (2009) 4300-4306.

-
- [47] S. Lima, A. Fernandes, M.M. Antunes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A.A. Valente, *Catalysis Letters*. 135 (2010) 41-47.
- [48] S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A.A. Valente, *Applied catalysis. A, General*. 388 (2010) 141-148.
- [49] S. Lima, M. Pillinger, A.A. Valente, *Catalysis communications*. 9 (2008) 2144-2148.
- [50] S.B. Kim, S.J. You, Y.T. Kim, S. Lee, H. Lee, K. Park, E.D. Park, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 28 (2011) 710-716.
- [51] V. Choudhary, A.B. Pinar, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, R.F. Lobo, *ACS Catalysis* (2011) 1724-1728.
- [52] A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente, *Journal of Catalysis*. 229 (2005) 414-423.
- [53] A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente, *Microporous and mesoporous materials*. 94 (2006) 214-225.
- [54] X. Shi, Y. Wu, P. Li, H. Yi, M. Yang, G. Wang, *Carbohydrate Research*. 346 (2011) 480-487.
- [55] G.H. Jeong, E.G. Kim, S.B. Kim, E.D. Park, S.W. Kim, *Microporous and mesoporous materials*. 144 (2011) 134-139.
- [56] J. Zhang, J. Zhuang, L. Lin, S. Liu, Z. Zhang, *Biomass and Bioenergy*. In Press, Corrected Proof (2010).
- [57] A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente, *Applied Catalysis A: General*. 285 (2005) 126-131.
- [58] A.S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A.A. Valente, *Journal of Catalysis*. 244 (2006) 230-237.
- [59] A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk, N. Laosiripojana, *Bioresource Technology*. 101 (2010) 4179-4186.
- [60] T. Suzuki, T. Yokoi, R. Otomo, J.N. Kondo, T. Tatsumi, *Applied Catalysis A: General*. 408 (2011) 117-124.
- [61] I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategui, J. Requies, M.B. Gómez, P.L. Arias, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 7478-7485.
- [62] C. Carlini, P. Patrono, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, *Applied Catalysis A: General*. 275 (2004) 111-118.
- [63] J.B. Binder, J.J. Blank, A.V. Cefali, R.T. Raines, *ChemSusChem*. 3 (2010) 1268-1272.
- [64] C. Liu, C.E. Wyman, *Carbohydrate Research*. 341 (2006) 2550-2556.
- [65] L. Liu, J. Sun, C. Cai, S. Wang, H. Pei, J. Zhang, *Bioresource Technology*. 100 (2009) 5865-5871.
- [66] G. Marcotullio, W. De Jong, *Green chemistry*. 12 (2010) 1739-1746.
- [67] G. Marcotullio, W. de Jong, *Carbohydrate Research*. 346 (2011) 1291-1293.
- [68] T.S. Hansen, J. Mielby, A. Riisager, *Green chemistry*. 13 (2011) 109-114.

- [69] S. Lima, P. Neves, M.M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev, A.A. Valente, *Applied Catalysis A: General*. 363 (2009) 93-99.
- [70] R. Weingarten, J. Cho, J.W.C. Conner, G.W. Huber, *Green chemistry* (2010).
- [71] S. Van De Vyver, J. Thomas, J. Geboers, S. Keyzer, M. Smet, W. Dehaen, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *Energy and Environmental Science*. 4 (2011) 3601-3610.
- [72] Y. Inagaki, M. Kuromiya, T. Noguchi, H. Watanabe, *Langmuir*. 15 (1999) 4171-4175.
- [73] I. Bekri-Abbes, S. Bayoudh, M. Baklouti, *Desalination*. 204 (2007) 198-203.
- [74] W.W. Sulkowski, A. Wolinska, B. Szoltysik, W.M. Bajdur, A. Sulkowska, *Polymer degradation and stability*. 90 (2005) 272-280.
- [75] I. Bekri-Abbes, S. Bayoudh, M. Baklouti, *Journal of Polymers and the Environment*. 14 (2006) 249-256.
- [76] R.M.N. de Assunção, B. Royer, J.S. Oliveira, G. Rodrigues Filho, L.A. de Castro Motta, *Journal of Applied Polymer Science*. 96 (2005) 1534-1538.
- [77] M.A. Harmer, Q. Sun, *Applied Catalysis A: General*. 221 (2001) 45-62.
- [78] C. Vieira Grossi, E. de Oliveira Jardim, M.H. de Araújo, R.M. Lago, M.J. da Silva, *Fuel*. 89 257-259.
- [79] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, J.A. Dumesic, *Science*. 327 1110-1114.
- [80] P.F. Siril, H.E. Cross, D.R. Brown, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 279 (2008) 63-68.
- [81] A. Guo, G. Liu, J. Tao, *Macromolecules*. 29 (1996) 2487-2493.
- [82] A. Martín, G. Morales, F. Martínez, R. Van Grieken, L. Cao, M. Kruk, *Journal of Materials Chemistry*. 20 (2010) 8026-8035.
- [83] G. Morales, R. van Grieken, A. Martín, F. Martínez, *Chemical Engineering Journal*. 161 (2010) 388-396.
- [84] R. Mahrwald (Ed.), *Modern Aldol Reactions*, WILEY-VCH, Weinheim, 2004.
- [85] B.M. Choudary, M.L. Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, A. Tuel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 142 (1999) 361-365.
- [86] N. Fakhfakh, P. Cognet, M. Cabassud, Y. Lucchese, M. Dias de Los Rios, *Chemical Engineering and Processing*. 47 (2008) 349-362.
- [87] A. Gandini, *Advances in Polymer Science* 25, 1977, pp. 47-96.
- [88] T. Seki, H. Hattori, *Catalysis Surveys from Asia*. 7 (2003) 145-156.
- [89] A.A. Patel, S.R. Patel, *European Polymer Journal*. 19 (1983) 231-234.
- [90] J. Mamatov, M. Akhmadaliev, V.S. Kozhevnikov, 1981.
- [91] Z.G. Aliev, L.O. Atovmyan, M.R. Muidinov, G.D. Varlamov, S.K. Madaliev, *Russian Chemical Bulletin*. 40 (1991) 525-529.

- [92] D.A. Isacescu, I. Gavat, C. Stoicescu, C. Vass, I. Petrus, *Revue Roumaine de Chimie*. 10 (1964) 219-231.
- [93] D.A. Isacescu, I. Gavat, V. Ursu, *Revue Roumaine de Chimie*. 10 (1965) 257-267.
- [94] D.A. Isacescu, F. Avramescu, *Revue Roumaine de Chimie*. 23 (1978) 661-665.
- [95] D.A. Isacescu, F. Avramescu, *Revue Roumaine de Chimie*. 23 (1978) 865-871.
- [96] D.A. Isacescu, F. Avramescu, *Revue Roumaine de Chimie*. 23 (1978) 873-881.
- [97] D.A. Isacescu, I. Gavat, I.V. Ionescu, C. Stoicescu, *Revue Roumaine de Chimie*. 10 (1965) 223-244.
- [98] D.A. Isacescu, I. Rebedea, *Revue Roumaine de Chimie*. 10 (1965) 591-597.
- [99] M. Díaz de los Ríos, R.L. Planes, B.H. Cruz, *Acta Polymerica*. 41 (1990) 306-309.
- [100] H. Hattori, *Applied Catalysis A: General*. 222 (2001) 247-259.
- [101] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Applied catalysis. A, General*. 36 (1988) 189-197.
- [102] A. Dubey, B.G. Mishra, D. Sachdev, *Applied catalysis. A, General*. 338 (2008) 20-26.
- [103] S.K. Sharma, P.A. Parikh, R.V. Jasra, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*. 278 (2007) 135-144.
- [104] R.K. Zeidan, M.E. Davis, *Journal of Catalysis*. 247 (2007) 379-382.
- [105] A.A. Nikolopoulos, B.W.L. Jang, J.J. Spivey, *Applied catalysis. A, General*. 296 (2005) 128-136.
- [106] S. Ordóñez, E. Díaz, M. León, L. Faba, *Catalysis Today*. 167 (2011) 71-76.
- [107] V. Serra-Holm, T. Salmi, J. Multamäki, J. Reinik, P. Mäki-Arvela, R. Sjöholm, L.P. Linfors, *Applied Catalysis A: General*. 198 (2000) 207-221.
- [108] W. Shen, G.A. Tompsett, K.D. Hammond, R. Xing, F. Dogan, C.P. Grey, W.C. Conner Jr, S.M. Auerbach, G.W. Huber, *Applied Catalysis A: General*. In Press, Accepted Manuscript (2010).
- [109] W. Xu, X. Liu, J. Ren, P. Zhang, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, *Catalysis communications*. 11 (2010) 721-726.
- [110] W. Xu, X. Liu, J. Ren, H. Liu, Y. Ma, Y. Wang, G. Lu, *Microporous and mesoporous materials*. 142 (2011) 251-257.
- [111] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catalysis Today*. 164 (2011) 451-456.
- [112] W. Dedsuksophon, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 2040-2046.
- [113] J.A. Dumesic, G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, 2007.
- [114] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.A. Navio, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 234 (2004) 17-25.
- [115] D. Ciuparu, A. Ensueque, F. Bozon-Verduraz, *Applied Catalysis A: General*. 326 (2007) 130-142.

- [116] R. Muccillo, N.H. Saito, E.N.S. Muccillo, *Materials letters*. 25 (1995) 165-169.
- [117] S. Liu, X. Zhang, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catalysis communications*. 9 (2008) 1527-1532.
- [118] H. Hattori, *Chemical Reviews*. 95 (1995) 537-558.
- [119] J.T. Watson (Ed.), *Introduction to Mass Spectrometry*, Raven Press, New York, 1985.
- [120] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*. 60 (1938) 309-319.
- [121] R. Jenkins, R.L. Snyder (Eds.), *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley & Sons Inc, New York, 1996.
- [122] G.C. Keatch, D. Dollimore (Eds.), *An introduction to Thermogravimetry*, Heyden and Son Ltd, London, 1995.
- [123] R.F. Giese (Ed.), *Thermal Analysis in Clay Science*, The Clay Mineral Society, Colorado USA, 1990.
- [124] M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2002.
- [125] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, *Surface and interface analysis*. 3 (1981) 211-225.
- [126] F. Wang, J.-L. Dubois, W. Ueda, *Journal of Catalysis*. 268 (2009) 260-267.
- [127] F. Wang, J.-L. Dubois, W. Ueda, *Applied Catalysis A: General*. 376 (2010) 25-32.
- [128] E. Bordes, *Catalysis Today*. 1 (1987) 499-526.
- [129] Y.H. Taufiq-Yap, C.S. Saw, *Catalysis Today*. 131 (2008) 285-291.
- [130] G. Landi, L. Lisi, J.C. Volta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals*. 222 (2004) 175-181.
- [131] G.J. Hutchings, *Journal of Materials Chemistry*. 14 (2004) 3385-3395.
- [132] F. Cavani, D. De Santi, S. Luciani, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, C. Cortelli, R. Leanza, *Applied Catalysis A: General*. 376 (2010) 66-75.
- [133] Y.J. Zhu, J. Li, X.F. Xie, X.G. Yang, Y. Wu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 246 (2006) 185-189.
- [134] Y. Kamiya, *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 46 (2003) 62-68.
- [135] J.W. Johnson, D.C. Johnston, A.J. Jacobson, J.F. Brody, *Journal of the American Chemical Society*. 106 (1984) 8123-8128.
- [136] L. Griesel, J.K. Bartley, R.P.K. Wells, G.J. Hutchings, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*. 220 (2004) 113-119.
- [137] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifirò, P. Venturoli, G. Calestani, M. López Granados, J.L.G. Fierro, *Journal of Catalysis*. 160 (1996) 52-64.
- [138] F.K. Hannour, A. Martin, B. Kubias, B. Lücke, E. Bordes, P. Courtine, *Catalysis Today*. 40 (1998) 263-272.

-
- [139] H. Igarashi, K. Tsuji, T. Okuhara, M. Misono, *The Journal of Physical Chemistry*. 97 (1993) 7065-7071.
- [140] M.T. Sananes, G.J. Hutchings, J.C. Volta, *Journal of Catalysis*. 154 (1995) 253-260.
- [141] A.A. Rownaghi, Y.H. Taufiq-Yap, F. Rezaei, *Industrial & engineering chemistry research*. 48 (2009) 7517-7528.
- [142] L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, J.A. Andersen, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General*. 100 (1993) 37-50.
- [143] S.M. Jung, P. Grange, *Applied Catalysis B: Environmental*. 36 (2002) 325-332.
- [144] M.A. Centeno, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, *Journal of Alloys and Compounds*. 323-324 (2001) 597-600.
- [145] D. Sun, Q. Liu, Z. Liu, G. Gui, Z. Huang, *Applied Catalysis B: Environmental*. 92 (2009) 462-467.
- [146] M. Van Tongelen, *Journal of Catalysis*. 5 (1966) 535-537.
- [147] G. Busca, G. Centi, F. TrifirÃ², V. Lorenzelli, *Journal of Physical Chemistry*. 90 (1986) 1337-1344.
- [148] A.S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, A.A. Valente, *Catalysis Letters*. 114 (2007) 151-160.
- [149] O.O. James, S. Maity, L.A. Usman, K.O. Ajanaku, O.O. Ajani, T.O. Siyanbola, S. Sahu, R. Chaubey, *Energy & Environmental Science*. 3 (2010) 1833-1850.
- [150] J. Paul Chen, M.-L. Chua, B. Zhang, *Waste Management*. 22 (2002) 711-719.
- [151] A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens, *Chemosphere*. 56 (2004) 91-106.
- [152] L. Zeng, Q. Li, L. Xiao, Q. Zhang, *Hydrometallurgy*. 105 (2010) 176-178.
- [153] F. Kucera, J. Jancár, *Polymer Engineering and Science*. 38 (1998) 783-792.
- [154] M.L. Granados, A.C. Alba-Rubio, I. Sadaba, R. Mariscal, I. Mateos-Aparicio, A. Heras, *Green chemistry*. 13 (2011) 3203-3212.
- [155] J.H. Clark, *Pure and Applied Chemistry*. 73 (2001) 103-111.
- [156] H. Zou, S. Wu, J. Shen, *Chemical Reviews*. 108 (2008) 3893-3957.
- [157] G. Kickelbick, *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 28 (2003) 83-114.
- [158] Z. Lei, Y. Li, X. Wei, *Journal of Solid State Chemistry*. 181 (2008) 480-486.
- [159] C. Li, J. Yang, P. Wang, J. Liu, Q. Yang, *Microporous and mesoporous materials*. 123 (2009) 228-233.
- [160] W. Long, C.W. Jones, *ACS Catalysis*. 1 (2011) 674-681.
- [161] Y. Tran, P. Auroy, *Journal of the American Chemical Society*. 123 (2001) 3644-3654.
- [162] X.-H. Zhang, Q.-Q. Tang, D. Yang, W.-M. Hua, Y.-H. Yue, B.-D. Wang, X.-H. Zhang, J.-H. Hu, *Materials chemistry and physics*. 126 (2010) 310-313.

- [163] R. Patel, S.J. Im, Y.T. Ko, J.H. Kim, B.R. Min, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15 (2009) 299-303.
- [164] A. Schmid, S.P. Armes, C.A.P. Leite, F. Galembeck, *Langmuir*. 25 (2009) 2486-2494.
- [165] Q. Zhou, S. Wang, X. Fan, R. Advincula, J. Mays, *Langmuir*. 18 (2002) 3324-3331.
- [166] J. Jang, H. Park, *Journal of Applied Polymer Science*. 85 (2002) 2074-2083.
- [167] C.J. Brinker, S. G.W., *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic Press, Inc, New York, 1990.
- [168] R. Tamaki, Y. Chujo, *Chemistry of materials*. 11 (1999) 1719-1726.
- [169] V.K. Shahi, *Solid State Ionics*. 177 (2007) 3395-3404.
- [170] T. Ogoshi, Y. Chujo, *Journal of Materials Chemistry*. 15 (2005) 315-322.
- [171] K. Nakanishi, N. Soga, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 108 (1989) 157-162.
- [172] D.S. Kim, M.D. Guiver, M.Y. Seo, H.I. Cho, D.H. Kim, J.W. Rhim, G.Y. Moon, S.Y. Nam, *Macromolecular Research*. 15 (2007) 412-417.
- [173] T. Ogoshi, Y. Chujo, *Polymer*. 47 (2006) 4036-4041.
- [174] D.L. Venton, E. Gudipati, *Biochimica et Biophysica Acta - Protein Structure and Molecular Enzymology*. 1250 (1995) 117-125.
- [175] A.D. Pomogailo, V.N. Kestelman, *Metallopolymer Nanocomposites*, Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 273-320.
- [176] K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry*. 54 (1982) 2201-2218.
- [177] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and mesoporous materials*. 60 (2003) 1-17.
- [178] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, F.R.-R.J.R. P.L. Llewellyn, N. Seaton, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 49-56.
- [179] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *Journal of Catalysis*. 4 (1965) 319-323.
- [180] J.M. Alía, H.G.M. Edwards, B.M. Kiernan, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 60 (2004) 1533-1542.
- [181] J.M. Alía, H.G.M. Edwards, B.M. Kiernan, *Journal of Raman Spectroscopy*. 35 (2004) 111-118.
- [182] M. Ristova, L. Pejov, M. Žugić, B. Šoptrajanov, *Journal of Molecular Structure*. 482-483 (1999) 647-651.
- [183] H.G.M. Edwards, D.R. Brown, J.A. Dale, S. Plant, *Vibrational Spectroscopy*. 24 (2000) 213-224.
- [184] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 1999.
- [185] R. Sree, S.N. Babu, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah, *Fuel processing technology* (2008).
- [186] G.K. Chuah, S. Jaenicke, *Applied Catalysis A: General*. 163 (1997) 261-273.

- [187] G.-Y. Guo, Y.-L. Chen, *Journal of Solid State Chemistry*. 178 (2005) 1675-1682.
- [188] L. Chen, J. Hu, R. Richards, *Chemphyschem*. 9 (2008) 1069-1078.
- [189] T. Settu, *Ceramics international*. 26 (2000) 517-521.
- [190] R. Castro, P.J.B. Marcos, A. Lorriaux, M. Steil, L. Gengembre, P. Roussel, D. Gouvêa, *Chemistry of materials*. 20 (2008) 3505-3511.
- [191] M. Weller, B. Damson, A. Lakki, *Journal of Alloys and Compounds*. 310 (2000) 47-53.
- [192] P. Afanasiev, A. Thiollier, M. Breysse, J.L. Dubois, *Topics in Catalysis*. 8 (1999) 147-160.
- [193] R.D. Shannon, C. Prewitt, *Acta crystallographica. Section B, Structural crystallography and crystal chemistry*. B 25 (1969) 925.
- [194] G.K. Chuah, S. Jaenicke, B.K. Pong, *Journal of Catalysis*. 175 (1998) 80-92.
- [195] M.J. Guittet, J.P. Crocombette, M. Gautier-Soyer, *Physical review. B, Condensed matter*. 63 (2001) 1251171-1251177.
- [196] V. Fournier, P. Marcus, I. Olejford, *Surface and interface analysis*. 34 (2002) 494-497.
- [197] M.W. Pitcher, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, B.F. Woodfield, G. Li, J. Boerio-Goates, B.M. Tissue, *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (2005) 160-167.
- [198] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, *Journal of the American Ceramic Society*. 83 (2000) 461-487.
- [199] H. Gomez, H. Fujimori, *Materials Science & Engineering B: Solid-state Materials for Advanced Technology*. 148 (2008) 226-229.
- [200] Z.G. Shi, L. Xu, S.L. Da, Y.Q. Feng, *Microporous and mesoporous materials*. 94 (2006) 34-39.
- [201] R.M. West, Z.Y. Liu, M. Peter, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals*. 296 (2008) 18-27.
- [202] I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, R. Richards, M.L. Granados, *Catalysis Today*. 167 (2011) 77-83.
- [203] I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, M. López Granados, *Applied catalysis. B, Environmental*. 101 (2011) 638-648.
- [204] Y. Wan, J. Ma, W. Zhou, Y. Zhu, X. Song, H. Li, *Applied Catalysis A: General*. 277 (2004) 55-59.
- [205] A.F. Bedilo, K. Klabunde, *Nanostructured materials*. 8 (1997) 119-135.
- [206] G.M. Panjok, *Catalysis Today*. 35 (1997) 319-337.
- [207] J. Hu, L. Chen, R. Richards, in: S.D. Jackson, J.S.J. Hargreaves (Eds.), *Metal Oxide Catalysis*, Wiley-VCH, 2009, pp. 613-663.
- [208] L. D'Souza, J. Saleh-Subaie, R. Richards, *Journal of colloid and interface science*. 292 (2005) 476-485.

Bibliografia

- [209] D. Gulkova, O. Solcova, M. Zdrazil, *Microporous and mesoporous materials*. 76 (2004) 137-149.
- [210] T. Okuhara, *Chemical Reviews*. 102 (2002) 3641-3666.

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

- [1] **I. Sádaba**, M. Ojeda, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, M. L. Granados. 2011. Catalytic and structural properties of co-precipitated Mg-Zr mixed oxides for furfural valorisation via aqueous aldol condensation with acetone. *Applied Catalysis B: Environmental* 101, 638-648.
- [2] **I. Sádaba**, M. Ojeda, R. Mariscal, R. Richards, M. L. Granados. 2011. Mg-Zr mixed oxides for aqueous aldol condensation of furfural with acetone: Effect of preparation method and activation temperature. *Catalysis Today* 167, 77-83.
- [3] M. L. Granados, A. C. Alba-Rubio, **I. Sádaba**, R. Mariscal, I. Mateos-Aparicio, A. Heras. Poly-(styrenesulphonic) acid: an active and reusable acid catalyst soluble in polar solvents. *Green Chemistry*, 13 (2011), 3203-3212.
- [4] **I. Sádaba**, S. Lima, A. A. Valente, M. L. Granados. Catalytic dehydration of xylose to furfural: vanadyl pyrophosphate as source of active soluble species. *Carbohydrate Research*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2011.10.001>.

CURRÍCULUM VITAE

Irantzu Sádaba Zubiri obtuvo el título de Ingeniera Química por la Universidad de Salamanca en el año 2007. Un año más tarde consiguió una beca predoctoral JAE del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) que le permitió iniciar su carrera investigadora en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica bajo la dirección del Dr. Manuel López Granados. En 2009 obtuvo el Diploma de Estudios Avanzados por la Universidad Autónoma de Madrid en el Departamento de Química Física Aplicada (programa interuniversitario con Mención de Calidad). Ha realizado tres estancias predoctorales en laboratorios de reconocido prestigio internacional en el área de catálisis, todas ellas de 4 meses de duración. La primera de ellas en el año 2009 en Chemistry Department de Colorado School of Mines (EEUU) bajo la supervisión del Dr. Ryan Richards. La segunda estancia se llevó a cabo en el Centre for Research in Ceramics and Composite Materials (CICECO), perteneciente a la Universidad de Aveiro (Portugal) bajo la supervisión de la Dra. Anabela Valente en el año 2010. Por último, durante 2011 visitó el Centre for Catalysis and Sustainable Chemistry de Technical University of Denmark (DTU) (Dinamarca) bajo la supervisión del Dr. Anders Riisager. Es coautora de 6 publicaciones científicas (4 derivadas de esta tesis doctoral), todas publicadas en revistas SCI, y otras 2 publicaciones enviadas para su aceptación.